



**Sónia Maria dos
Santos Carvalho
Sequeira**

**Síntese e caracterização de materiais híbridos do
tipo orgânico/inorgânico com base em fibras de
celulose**



**Sónia Maria dos
Santos Carvalho
Sequeira**

**Síntese e caracterização de materiais híbridos do
tipo orgânico/inorgânico com base em fibras de
celulose**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry V. Evtyugin, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Professora Doutora Maria Inês P. Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professor Doutor João António Labrincha Batista

professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil

professora catedrática do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Dmitry V. Evtyugin

professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Inês P. Portugal Branco

professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria em primeiro lugar de agradecer aos meus orientadores Doutor Dmitry Evtuguin e Doutora Inês Portugal pelo rigor científico com que me orientaram, pelas discussões sempre proveitosas, a boa convivência e o entusiasmo que tanto me incentivou.

Aos professores Doutor Carlos Pascoal Neto, Doutor Armando Silvestre e Doutora Ana Barros-Timmons pelo apoio científico que tão prontamente prestaram em diversas ocasiões.

Ao Instituto de Investigação RAIZ pelo fornecimento da matéria-prima e pela determinação dos seus parâmetros biométricos e Índice de Retenção de Água.

Ao Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro (Coimbra) pela disponibilização do equipamento para realização dos ensaios mecânicos e medição da condutividade térmica e, em especial, ao Eng. Luc Henrietier pela ajuda prestada na realização dos mesmos.

À Mestre Celeste Azevedo, pela ajuda na realização das análises térmicas e espectroscopia de infravermelho e RAMAN, e pela sua incansável disponibilidade.

À licenciada Ana Paula Esculcas e à Doutora Paula Brandão pelos espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si , à Doutora Rosário Soares pelos difractogramas de raios-X, à Mestre Marta Ferro pelas imagens de SEM e ao Mestre Eugénio Soares pelas análises de ICP-AES.

De uma forma especial aos colegas de laboratório e amigos: Ana Maria, Ana Isabel, Armindo, Catarina, Carmen, Fabiana, Felipe, Filipa, Gamelas, Lúcia, Maria Jorge, Nuno, Paula, Paula Alexandrina, Sandra, Sara, Sofia e Vanessa pelas conversas esclarecedoras, pelo apoio pessoal e pelo bom ambiente constante.

A todos os membros do Departamento de Química que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Ao Programa Regional de Acções Inovadoras do Centro de Portugal (PRAI-CENTRO): Novos Materiais com Base em Fibras de Celulose, por uma bolsa de investigação para realização do trabalho experimental.

Os últimos são também os primeiros a quem agradeço o apoio incondicional, a confiança e a alegria de partilhar o dia-a-dia... aos meus queridos pais, às manas Ana e Sara, e ao Luís, o meu companheiro para a vida!

resumo

Desenvolveu-se e optimizou-se a síntese de novos materiais híbridos biodegradáveis, do tipo orgânico/inorgânico, preparados com base em fibras de celulose e alcóxidos de silício por processos sol-gel. Como fonte de celulose testaram-se pastas kraft de *Eucalyptus globulus*, numa perspectiva de criação de produtos de maior valor acrescentado, e resíduos fibrosos das indústrias de produção de pasta de papel (lamas do tratamento primário de efluentes), numa perspectiva de valorização de resíduos sólidos. Como fonte de silício utilizou-se TEOS.

Analizou-se a influência dos parâmetros processuais mais importantes, nomeadamente a razão $H_2O:TEOS$, o tipo de catalisador, o pH e a temperatura, na velocidade de reacção e na composição e estrutura dos materiais híbridos. A utilização de heteropoliácidos como catalisador constitui uma abordagem inovadora com resultados muito promissores e com vantagens acrescidas face aos ácidos minerais mais comuns (concretamente não são voláteis).

O material híbrido preparado a partir da pasta branca refinada, sintetizado à temperatura ambiente, é o que incorpora quantidades superiores de SiO_2 (~50% m/m); as condições experimentais que maximizam o teor de sílica correspondem a uma razão $H_2O/TEOS$ de 4.4, com 0.57 mg/ml de HPA, com um hidromódulo de 50 e uma razão molar $EtOH/TEOS$ de 8.3. Nestas condições é possível preparar materiais híbridos a partir de lamas primárias com teores de SiO_2 de 30% m/m.

Os híbridos celulose/sílica apresentam maior estabilidade térmica do que a celulose, como foi comprovado por análise térmica onde se observa um aumento na temperatura de degradação do híbrido (~345°C) em relação à pasta inicial (~305°C). A presença de sílica gerada *in situ* na forma de filme à superfície das fibras foi comprovada por análise de imagem, tendo-se verificado por espectroscopia de ^{29}Si RMN e FTIR que a sílica é essencialmente composta por unidades cíclicas interligadas por pontes de oxigénio com alguns segmentos lineares.

Esta rede de sílica aumenta a resistência mecânica dos híbridos (resistência à flexão), confere-lhes maior estabilidade dimensional na presença de água e maior hidrofobicidade comparativamente aos materiais de partida. A condutividade térmica, ligeiramente superior à dos materiais iniciais, é comparável à de materiais isolantes comerciais. A incorporação de cadeias carbonadas alifáticas, por substituição parcial de TEOS por trietoxioctilsilano (TEOcS), confere aos materiais uma estabilidade dimensional e uma resistência mecânica e térmica ainda superiores.

O conjunto destas propriedades perspectiva a utilização de híbridos celulose/sílica para utilização na construção civil para isolamentos térmicos ou para substituição parcial de materiais de embalagem.

Palavras chave: Sol-Gel, TEOS, Híbrido, Celulose, heteropoliácidos

abstract

New biodegradable organic/inorganic hybrids based on cellulose fibres and silicon alkoxides were synthesized by a sol-gel method and characterized. Hybrid materials may be considered as an interesting application of pulp fibres. Unbleached and bleached pulp and primary sludge from an *Eucalyptus globulus* kraft pulp mill were used in this study as source of cellulose and TEOS was used as silica precursor.

Hybrid materials prepared by sol-gel method are strongly dependent on experimental conditions such as H₂O/TEOS ratio, catalyst, pH and temperature. Heteropolyacids are non volatile compounds and were used as catalyst in a sol-gel method for the first time. The results obtained are very promising as compared with traditional mineral acid catalysts (e.g. HCl). Several hybrids were prepared with different experimental conditions. The best results on silica retention (~50%) were obtained with beaten bleached pulp and H₂O/Si = 4.4, 0.57 mg/ml HPA and EtOH/TEOS=8.3. Although sludge fibres retain less silica (30%) the preparation of cellulose/silica hybrids from an industrial residue is an interesting application.

Cellulose/silica hybrids showed an increase in thermal stability as compared to cellulose which indicates that organic-inorganic phase interactions greatly influence thermal resistance. Based on ²⁹Si NMR and FTIR techniques it was observed that silica network is essentially composed of cyclic units (Q³ species) crosslinked by oxygen bridges (Q⁴ species) in the presence of a small amount of linear segments.

The silica network of cellulose/silica hybrids increases mechanical properties (bending strength), dimensional stability in water and hydrophobicity as compared to the starting cellulose. Low thermal conductivity values are comparable with commercial insulating materials. Mixing TEOS with a small amount of TEOcS (triethoxyoctylsilane) greatly improves dimensional stability and mechanical and thermal resistance of hybrid materials.

These properties indicate a possible application of cellulose/silica hybrids for insulating materials for construction or food packing.

Keywords: Sol-Gel, TEOS, hybrid, Cellulose, heteropolyacids

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Abreviaturas	1
Índice de Tabelas	3
Índice de Figuras	5
Índice de Equações	9
Índice de Anexos	11
1 Introdução.....	13
Revisão bibliográfica	17
2 Materiais celulósicos da madeira.....	17
2.1 Madeira – fonte de celulose.....	17
2.1.1 Morfologia da madeira.....	17
2.1.2 Constituição química da madeira.....	19
2.1.3 Produção industrial de pasta de papel: da madeira à pasta celulósica	22
2.2 Estrutura da celulose.....	26
2.2.1 Estrutura molecular da celulose	26
2.2.2 Estrutura supramolecular da celulose	28
2.2.3 Estrutura morfológica da celulose	33
2.3 Reactividade da celulose	35
3 Síntese de redes inorgânicas por métodos sol-gel	38
3.1 Hidrólise e Condensação de Alcóxidos de Silício.....	39
3.1.1 Efeito da razão $H_2O:Si$ (r) em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício.....	43
3.1.2 Efeito do pH em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício	45
3.1.3 Impedimento estereoquímico e efeito indutivo em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício	50

3.1.4	Efeito do solvente em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício.....	51
3.2	Etapas finais do método sol-gel.....	51
3.3	Formação de filmes por métodos sol-gel.....	54
4	Materiais híbridos de matriz celulósica preparados pelo método sol-gel.....	58
	Procedimentos experimentais.....	63
5	Caracterização física, química e morfológica da matéria-prima.....	63
5.1	Teor de humidade	63
5.2	Análise de imagem (SEM, microscopia óptica e AFM).....	63
5.3	Teor e composição química de cinzas	64
5.4	Difracção de raios-X.....	65
5.5	Parâmetros biométricos	66
5.6	Índice de Retenção de Água (WRV)	66
5.7	Viscosidade intrínseca e Grau de Polimerização.....	67
5.8	Teor de lenhina	68
5.9	Identificação e quantificação de polissacarídeos.....	70
5.10	Teor de grupos carboxilo	71
6	Síntese de Materiais compósitos celulose/sílica.....	73
6.1	Matéria-prima e reagentes	73
6.1.1	Condições de armazenamento das matérias-primas	73
6.1.2	Preparação de lamas primárias com baixo teor de cinzas.....	74
6.2	Condições experimentais.....	74
6.3	Plano de optimização das condições de síntese.....	77
6.4	Ensaio preliminares de repetibilidade	79
7	Caracterização dos materiais híbridos.....	81
7.1	Análise térmica (TGA, DSC)	81
7.2	Análise de imagem	82
7.3	Difracção de raios-X.....	82
7.4	Métodos espectroscópicos (FTIR, RAMAN, RMN).....	82
7.5	Ensaio mecânicos	83
7.6	Ensaio térmicos	83
7.7	Estabilidade dimensional.....	84

Apresentação e Discussão dos Resultados	85
8 Caracterização física, química e morfológica da matéria-prima	85
8.1 Análise de imagem por microscopia óptica e SEM	85
8.2 Teor e composição química de cinzas	88
8.3 Lavagem de Lamas Primárias	90
8.4 Determinação do grau de cristalinidade por difracção de raios-X	91
8.5 Análise biométrica	92
8.6 Índice de Retenção de Água (WRV)	93
8.7 Determinação da viscosidade intrínseca	94
8.8 Determinação do teor de Lenhina	95
8.9 Identificação e quantificação de polissacarídeos	96
8.10 Determinação do teor de grupos carboxilo	96
9 Síntese e Caracterização de materiais híbridos celulose/sílica	98
9.1 Efeito da pré-hidrólise do TEOS no teor de sílica do material híbrido	98
9.2 Efeito do catalisador	108
9.3 Efeito da razão $H_2O:TEOS, r$	109
9.4 Efeito do pH	113
9.5 Efeito do hidromódulo	120
9.6 Efeito da temperatura	123
10 Propriedades de materiais híbridos celulose/sílica	125
10.1 Ensaio mecânicos	126
10.2 Ensaio de condutividade térmica	128
10.3 Estabilidade dimensional de materiais híbridos celulose/sílica	129
10.4 Outras propriedades e eventuais aplicações de materiais híbridos celulose/sílica	131
Conclusões e propostas de trabalho futuro	133
Referências bibliográficas	137
Anexos	147

ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Mycroscopy</i>)
a.s.	Absolutamente seca
CP-MAS	<i>Cross Polarized - Magic Angle Spinning</i>
DC	Revestimento por imersão (<i>dip coating</i>)
DP	Grau de polimerização
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EtOH	Etanol
f_m	Resistência à flexão
FQA	<i>Fiber Quality Analyzer</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HPA	Heteropoliácido
ICP-AES	<i>Inducted coupled plasma-atomic emission spectrometry</i>
IK	Índice Kappa
LP	Lamas Primárias
LPT	Lamas Primárias Tratadas
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MH	Material híbrido
ML	Lamela média
MP	Matéria-prima
PB	Pasta Branca
PBR	Pasta Branca Refinada
PC	Pasta Crua
PCR	Pasta Crua Refinada
Pp	Parede primária
Q^n	Átomo de Si ligado a n átomos de oxigênio, cada um deles ligado a outro Si
r	Razão molar $H_2O:TEOS$

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Small angle x-ray scattering
SC	Revestimento por centrifugação (<i>Spin coating</i>)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (<i>Scanning Electron Mycroscopy</i>)
S _n	Parede secundária, n = 1, 2, 3
TEOcS	Trietoxioctilsilano
TEOS	Tetraetoxisilano
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
t _{gel}	Tempo de gelificação
WRV	Índice de retenção de água (<i>water retention value</i>)

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físicas de alguns tetraalcoxisilanos	38
Tabela 3.2. Constantes de dissociação de HPA em acetona, a 25°C	45
Tabela 6.1. Ensaio de repetibilidade.....	80
Tabela 8.1. Percentagem de cinzas das MP, em g cinzas/100g amostra a.s.....	88
Tabela 8.2. Percentagem de cinzas (g cinzas/100g amostra a.s) de LP, após lavagem.....	90
Tabela 8.3. Parâmetros biométricos determinados para as matérias-primas	93
Tabela 8.4. WRV das MP.....	94
Tabela 8.5. Índice de viscosidade intrínseca das pastas.	95
Tabela 8.6. Teor de lenhina, %(m/m), das MP's.....	95
Tabela 8.7. Teor de grupos carboxílo nas pastas e LPT.....	97
Tabela 8.8. Resumo da composição química das matérias-primas.	97
Tabela 9.1. Atribuição de sinais observados por RMN ¹³ C no estado sólido.....	100
Tabela 9.2. Atribuição dos sinais observados por RMN de ²⁹ Si no estado sólido.	101
Tabela 9.3. Análise termogravimétrica: perdas de massa e respectivas temperaturas.	104
Tabela 9.4. DSC: Temperatura e energia dos picos observados.	105
Tabela 9.5. pH das misturas reacionais para <i>r</i> diferentes e 0.57 mg/ml de HPA.	110
Tabela 9.6. DSC: Temperatura e energia dos picos observados.	113
Tabela 9.7. Valores de pH das soluções iniciais com concentrações diferentes de catalisador, para <i>r</i> = 4,4.	113
Tabela 9.8. Valores de pH das misturas solução/fibra com concentrações diferentes de catalisador, para <i>r</i> =4.4.	114
Tabela 9.9. Atribuição de sinais observados por RMN ¹³ C no estado sólido.....	115
Tabela 10.1. Condições experimentais e composição dos materiais híbridos preparados para avaliação das suas propriedades.....	126
Tabela 10.2. Condutividade térmica de alguns materiais.....	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Secção transversal de uma árvore adulta.	18
Figura 2.2. Fórmula abreviada da glucuronoxilana de <i>Eucalyptus globulus</i>	20
Figura 2.3. Percursos das unidades fenilpropano da lenhina	20
Figura 2.4. Unidades aromáticas da lenhina.....	21
Figura 2.5. Processo de produção de pasta de papel Kraft.....	25
Figura 2.6. Conformação equatorial da celulose.....	27
Figura 2.7. Pontes de hidrogénio inter-moleculares na celulose I, no plano 002.....	29
Figura 2.8. Célula unitária da celulose I e planos da célula unitária da celulose I.....	29
Figura 2.9. Célula unitária da celulose I-IV	30
Figura 2.10. Difractogramas de Raios-X típicos para a celulose I-IV	31
Figura 2.11. RMN de ^{13}C da celulose I	32
Figura 2.12. Espectro de FTIR da celulose	33
Figura 2.13. Estrutura morfológica da celulose.....	33
Figura 2.14. Esquema ilustrativo da competição de pontes de hidrogénio entre os grupos OH de uma cadeia de celulose e a água e os grupos OH de outra cadeia.....	35
Figura 2.15. Distribuição da funcionalização de grupos hidroxilo	36
Figura 2.16. Esquema simplificado dos grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos.	36
Figura 3.1. Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS, H_2O , Sisanol (95% EtOH, 5% água).	40
Figura 3.2. Esquema dos arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO_4 com 4 (A) ou 6 (B) átomos de Si.....	42
Figura 3.3. Tipos de silanóis mais comuns presentes na superfície da sílica.....	43
Figura 3.4. Tempo de gelificação para sistemas catalisados em meio ácido, em função da razão molar H_2O :TEOS e da razão molar Etanol/TEOS	44
Figura 3.5. Efeito indutivo dos substituintes ligados ao átomo de silício	50
Figura 3.6. (a) Condensação entre grupos OH vizinhos, (b) Movimento de cadeias permite formação de novas ligações.	53
Figura 3.7. Etapas de um processo descontínuo de revestimento por imersão	55
Figura 3.8. Etapas de um processo contínuo de revestimento por imersão.....	56

Figura 3.9. Estágios de um processo de <i>Spin Coating</i>	56
Figura 5.1. Identificação das áreas de I_{002} , $I_{101+101^*}$ no difractograma da celulose.....	65
Figura 5.2. Encurvamento de uma fibra	66
Figura 6.1. Formador, com indicação dos pontos de ligação ao sistema de vácuo ou admissão de ar comprimido, e placa de material híbrido obtido.	75
Figura 6.2. Perfil de prensagem: pressão aplicada em função do tempo.....	76
Figura 6.3. Condições experimentais usadas nas primeiras reacções de síntese.....	77
Figura 6.4. Condições experimentais usadas reacções de síntese durante o processo de optimização.....	79
Figura 7.1. Equipamento para ensaios de flexão.	83
Figura 7.2. Equipamento para medição da condutividade térmica.....	83
Figura 8.1. Imagens obtidas por microscopia óptica e SEM para a PB.	86
Figura 8.2. Imagens de microscopia óptica e SEM obtidas para as LP.....	86
Figura 8.3. Imagem de AFM de fibras de celulose, obtida por Tapping Mode.	87
Figura 8.4. Imagem de AFM de microfibrilas, obtida por Tapping Mode.	87
Figura 8.5. Estrutura tridimensional das microfibrilas.	87
Figura 8.6. Estrutura tridimensional das microfibrilas.	87
Figura 8.7. Composição química de cinzas das matérias-primas.....	89
Figura 8.8. Difractogramas normalizados de raios-X das diferentes MP.....	91
Figura 8.9. Grau de cristalinidade das diferentes MP.....	92
Figura 8.10. Identificação e quantificação de polissacarídeos nas MP.	96
Figura 9.1. % SiO_2 (m/m) sem e com pré-hidrólise de 24h, nas condições reaccionais I...	99
Figura 9.2. Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise.	100
Figura 9.3. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise.....	101
Figura 9.4. Espectro de FTIR da PBR e do híbrido PBR/sílica na região $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.	102
Figura 9.5. Espectro de RAMAN da PBR e de PBR/sílica na região $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$	103
Figura 9.6. Termograma da sílica, da PBR e do híbrido PBR/sílica.	104
Figura 9.7. DSC da sílica, da PBR e do híbrido PBR/sílica.	105
Figura 9.8. Difractograma da PBR e do híbrido PBR/sílica.....	106
Figura 9.9. a) Imagens de SEM e b) EDS do material híbrido PBR/sílica.....	107
Figura 9.10. Imagem de AFM de partículas de sílica obtida por Tapping Mode.....	107
Figura 9.11. Imagem de AFM de partículas de sílica obtida por Tapping Mode, com	

ampliação superior.....	107
Figura 9.12. % SiO ₂ nos materiais híbridos com a mesma conc. molar de HCl ou HPA.	109
Figura 9.13. % SiO ₂ (m/m) para <i>r</i> de 3,2 e 4,4, ou seja 7 e 10% (v/v), respectivamente..	110
Figura 9.14. Espectro de CP-MAS RMN ¹³ C do híbrido PBR/sílica, com <i>r</i> =4.4.	111
Figura 9.15. Espectro de MAS RMN ²⁹ Si do híbrido PBR/sílica, com <i>r</i> =4.4.....	111
Figura 9.16. Espectro de FTIR dos híbridos PBR/sílica com <i>r</i> 3.2 e 4.4.	112
Figura 9.17. DSC dos híbridos PBR/sílica com <i>r</i> = 3.2 e 4.4.....	112
Figura 9.18. %SiO ₂ (m/m) com concentrações diferentes de catalisador, para <i>r</i> =4.4.....	114
Figura 9.19. Espectro de CP-MAS RMN ¹³ C de PBR/sílica, com 1.14mg/ml de HPA.....	115
Figura 9.20. Espectro de MAS RMN ²⁹ Si de PBR/sílica, com 1.14 mg/ml de HPA.	116
Figura 9.21. Espectro de MAS RMN ²⁹ Si do híbrido PBR/sílica, com 1.14 mg/ml de HPA, 6 meses depois.	116
Figura 9.22. Espectro de CP-MAS RMN ¹³ C do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA.	117
Figura 9.23. Espectro de MAS RMN ²⁹ Si do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA.	117
Figura 9.24. Espectro de MAS RMN ²⁹ Si do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA, 6 meses depois.....	118
Figura 9.25. Espectro de FTIR dos híbridos PBR/sílica com 0.57 e 1.14mg/ml de HPA.	119
Figura 9.26. DSC da pasta dos híbridos PBR/sílica com 0.57 e 1.14mg/ml de HPA.	120
Figura 9.27. % SiO ₂ (m/m) para as 3 MP, com variação do hidromódulo para 50.....	121
Figura 9.28. % SiO ₂ (m/m) no híbrido PBR/sílica em função da razão EtOH/TEOS.....	122
Figura 9.29. % SiO ₂ (m/m) para o híbrido PBR/sílica: 3 ciclos de reutilização.	122
Figura 9.30. % SiO ₂ (m/m) a 30°C: 24h reacção sem pré-hidrólise para a PBR, e 4h de pré- hidrólise e 4h de reacção para as LP e PCR.	123
Figura 10.1. Resistência à flexão de materiais híbridos celulose/sílica.....	127
Figura 10.2. Condutividade térmica de materiais híbridos celulose/sílica.	129
Figura 10.3. Estabilidade dimensional de materiais híbridos celulose/sílica.	130
Figura 10.4. Placas de híbridos de baixa densidade com base em pasta branca refinada (esquerda) e lamas primárias (direita).	131

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 5.1. Cálculo do grau de cristalinidade.....	65
Equação 5.2. Cálculo do grau de cristalinidade corrigido para 100% de polissacarídeos. .	65
Equação 5.3. Cálculo do índice <i>curl</i>	66
Equação 5.4. Cálculo do índice <i>kink</i>	66
Equação 5.5. Cálculo do <i>water retention value</i>	67
Equação 5.6. Cálculo da viscosidade relativa.....	67
Equação 5.7. Cálculo do grau de polimerização.	68
Equação 5.8. Cálculo do valor de IK.....	69
Equação 5.9. Cálculo do vol. de KMnO ₄ consumido.....	69
Equação 5.10. Cálculo da concentração de lenhina.....	70
Equação 5.11. Cálculo do teor de grupos carboxilo.....	72
Equação 7.1. Cálculo da % de água adsorvida.....	84
Equação 9.1. Cálculo do grau de substituição do TEOS.....	101
Equação 10.1. Cálculo da resistência à flexão.....	126

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Exemplo de cálculo do grau de substituição do TEOS (η).....	147
Anexo 2. Espectroscopia de infravermelho	148
Anexo 3. Espectroscopia de RAMAN.....	149
Anexo 4. Análise térmica	151
Anexo 5. Cálculo da Resistência à flexão	152
Anexo 6. Avaliação da Estabilidade Dimensional	153

1 INTRODUÇÃO

Os materiais híbridos, ou materiais compósitos, resultam da combinação de materiais da mesma classe (por exemplo, dois metais), ou de classes diferentes (por exemplo um metal e um cerâmico) (Newaz, 1993). Em particular, os materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico, nomeadamente materiais com base numa matriz orgânica polimérica e uma fase cerâmica, apresentam inúmeras vantagens ao nível das suas propriedades face aos materiais de partida. A fase cerâmica, geralmente quebradiça, apresenta resistência superficial e resistência térmica, e a fase orgânica polimérica é normalmente termicamente instável, mas, flexível e de baixa densidade (Smith, 1998). Os materiais híbridos resultantes podem adquirir propriedades muito variadas que resultam da sua composição e do método de preparação do material (Morton e Cantwell, 1997; Smith, 1998).

O método sol-gel tem sido muito utilizado na preparação de materiais cerâmicos, uma vez que se obtêm materiais com características químicas e físicas muito interessantes, a baixas temperaturas (Hench e Orefice, 1997). Este método baseia-se na hidrólise de um precursor (elemento metálico rodeado por ligandos do tipo O-R) ou de uma mistura de precursores químicos que passam de um estado de solução para um estado de *gel*, com posterior remoção do solvente. Tipicamente, é feita uma mistura de um precursor líquido (por exemplo: alcóxidos de metais) com uma solução aquosa ou orgânica, na presença de um catalisador (Hench e Orefice, 1997).

A utilização deste método apresenta inúmeras vantagens nomeadamente a elevada homogeneidade e pureza dos materiais, a utilização de baixas temperaturas o que reduz os custos energéticos, o controlo estrutural dos materiais por manipulação das várias fases do processo e a preparação de materiais com propriedades físicas melhoradas (Hench e Orefice, 1997), tendo no entanto as desvantagens de por vezes implicar elevados custos de matéria-prima, a toxicidade de algumas soluções orgânicas usadas, tempos de

processamento elevados e a possível presença no material final de espécies químicas que não reagiram (Brinker e Scherer, 1990).

Uma aplicação importante e inovadora desta técnica é a preparação de materiais híbridos orgânico/inorgânico de matriz orgânica com formação *in situ* da fase inorgânica. O presente trabalho tem como objectivo o desenvolvimento de novos materiais híbridos biodegradáveis que possam substituir materiais tradicionalmente utilizados com problemas ambientais no final do seu ciclo de vida. Os materiais híbridos desenvolvidos são do tipo orgânico/inorgânico, considerando duas fontes de matéria-prima para a matriz orgânica: as fibras de celulose constituintes das pastas kraft das indústrias de produção de pasta de papel, numa perspectiva de criação de produtos de maior valor acrescentado, e resíduos fibrosos das mesmas indústrias (lamas do tratamento primário de efluentes), numa perspectiva de valorização de resíduos sólidos. A fase inorgânica (SiO_2) é gerada *in situ* e dispersa na matriz orgânica pelo método sol-gel.

As condições reaccionais em que o material híbrido é produzido, permitem a obtenção de materiais distintos com uma vasta variedade de propriedades químicas, mecânicas e térmicas. Uma inovação importante no desenvolvimento destes materiais é a utilização de ácidos sólidos como catalisadores, nomeadamente heteropoliácidos (HPA's), que se dissociam completamente em meios aquosos e/ou orgânicos e que possuem uma acidez muito superior aos ácidos minerais em geral. Estes catalisadores têm a vantagem de não volatilizar como outros ácidos orgânicos e inorgânicos (Mizuno, N. e Misono, M., 1994; Kozhevnikov, 1995).

Esta dissertação está dividida em três capítulos principais. O primeiro capítulo consiste numa revisão bibliográfica onde se destacam dois temas: a estrutura ao nível molecular, supramolecular e morfológico da celulose, e o método sol-gel onde é discutida a influência de variáveis importantes nas reacções químicas envolvidas. Este capítulo é concluído com uma descrição dos trabalhos de investigação realizados na síntese de materiais híbridos pelo método sol-gel usando a celulose modificada, que apesar de serem preparados a partir de uma matriz orgânica diferente, constituíram uma referência ao nível das condições experimentais e das técnicas de caracterização utilizadas.

No segundo e terceiro capítulos estão resumidos os procedimentos experimentais e a apresentação e discussão dos resultados obtidos, respectivamente. Inicialmente, foi feita uma caracterização química, física e morfológica da matéria-prima para poder avaliar e justificar diferenças de comportamento de materiais híbridos preparados com fontes diferentes de celulose. Posteriormente foram sintetizados materiais com matriz celulósica com deposição *in situ* de sílica pelo método sol-gel seguindo um procedimento de optimização das condições de síntese com o objectivo de maximizar o teor de sílica incorporado melhorando a resistência térmica e mecânica dos híbridos preparados. Os materiais com teores de sílica mais elevados foram depois avaliados ao nível da resistência à flexão, da condutividade térmica, para avaliar a sua potencialidade para materiais de isolamento térmico, e da sua estabilidade dimensional.

2 MATERIAIS CELULÓSICOS DA MADEIRA

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados, como fonte de celulose, produtos e subprodutos da indústria de produção de pasta de papel kraft a partir da madeira de *Eucalyptus globulus*, nomeadamente pasta crua e branca, refinada e não refinada, e lamas primárias resultantes do tratamento primário de efluentes líquidos.

Neste capítulo far-se-á uma breve descrição do processo industrial, a partir da madeira, que dá origem às pastas supra-mencionadas e às lamas primárias, clarificando o motivo da utilização destas como fonte de fibra celulósica. Posteriormente é descrita a estrutura da celulose a nível molecular, supra-molecular e morfológico.

2.1 MADEIRA – FONTE DE CELULOSE

A madeira pode ser processada de várias formas (métodos mecânicos, térmicos, químicos ou termoquímicos) e tem sido desde sempre utilizada com os objectivos principais de utilização em materiais de construção e como matéria-prima na indústria de produção de pasta de papel como fonte de fibra celulósica (Alén, R., 1999).

2.1.1 Morfologia da madeira

A matéria da madeira pode ser dividida em seis partes distintas (Figura 2.1) consoante o tipo de tecido que as constitui: a medula, o cerne, o borne, o câmbio, o floema e a periderme.

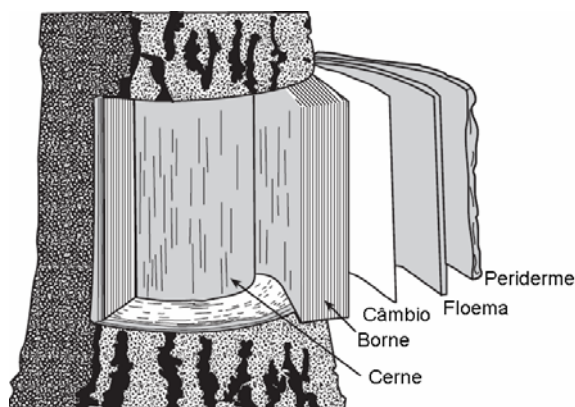


Figura 2.1. Seção transversal de uma árvore adulta (Kellomäki, 1999).

A medula é a camada mais interna formada no primeiro ano de vida da árvore e apresenta geralmente uma cor escura. O cerne (células mortas com função de suporte) e o borne (células mortas activas com função de transporte) constituem o xilema, usualmente denominado lenho, e são a principal fonte de fibra na madeira. O câmbio é uma camada de células activas vivas que permite a produção de células de xilema e floema a velocidades de crescimento diferentes consoante a estação do ano e a periderme constitui, juntamente com o floema, a casca da árvore e tem a função de proteger a árvore das agressões exteriores. O floema tem também função de transporte (Sjöström, 1981).

A madeira pode ser proveniente de árvores gimnospérmicas (ex: resinosas) ou *softwoods*, ou angiospérmicas (ex: folhosas) ou *hardwoods*. Estas madeiras são morfologicamente diferentes possuindo no entanto em comum células orientadas segundo o eixo longitudinal e algumas células orientadas segundo o eixo radial com a função de condução e armazenamento (Sjöström, 1981; Fengel e Wegener, 1984).

Os traqueídos são elementos longos, orientados longitudinalmente, muitas vezes designados por fibras. Estas têm a função de condução e suporte da madeira de resinosas, constituindo 90-95% do volume total do lenho. As células de parênquima (células finas e largas) estão orientadas radial ou longitudinalmente e têm funções de armazenamento de nutrientes (Sjöström, 1981). Constituem 5-10% do volume total do lenho da madeira de resinosas e 5-30% (Sjöström, 1981) da madeira de folhosas (ca. 23% no E.g.; Bamber,

1985). A madeira de folhosas é ainda constituída por 5-25% (Bamber, 1985) de vasos (células largas, ocas, de paredes finas e com inúmeras pontuações, com função de transporte de fluidos), e até 75% (Bamber, 1985) de fibras (essencialmente fibras libriformes).

2.1.2 *Constituição química da madeira*

Dos materiais lenhocelulósicos, a madeira é a maior fonte de celulose (40 a 50% da matéria seca) contendo também hemiceluloses (20 a 35%), lenhina (20-30%), compostos orgânicos de baixo peso molecular designados por extractáveis (1-5%), e cinzas (até 1%) (Sjöström, 1981).

A **celulose** é o principal componente estrutural da parede celular, e está concentrada essencialmente no interior da camada S_2 e na camada S_3 (ver secção 2.2). Quimicamente, é definida como um homopolímero linear constituído por unidades de anidro- β -D-glucopiranoose ligadas entre si por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4).

As **hemiceluloses** são o elo de ligação entre a celulose e a lenhina na parede celular e estão presentes essencialmente na camada S_1 e na parte exterior da camada S_2 (ver secção 2.2). São polissacarídeos maioritariamente ramificados, amorfos, com um grau de polimerização inferior à celulose (DP= 100-200) e solúveis em água e/ou soluções aquosas alcalinas. Os açúcares que normalmente constituem as hemiceluloses da madeira são a D-xilose, D-manose, D-glucose, D-galactose, L-arabinose, ácido 4-O-metil-D-glucurónico, ácido D-galacturónico, e menos frequentemente a L-ramnose e L-fucose (Sjöström, 1981).

As hemiceluloses das folhosas são constituídas por 15-30% de glucuronoxilanas e 2-5% de glucomananas. Em particular, a glucuronoxilana da madeira de *E. globulus*, O-acetil-(4-O-metil- α -D-glucurono)-D-xilana, geralmente designada como xilana (Figura 2.2), possui uma estrutura diferente das outras folhosas (Evtuguin *et al.*, 2003).

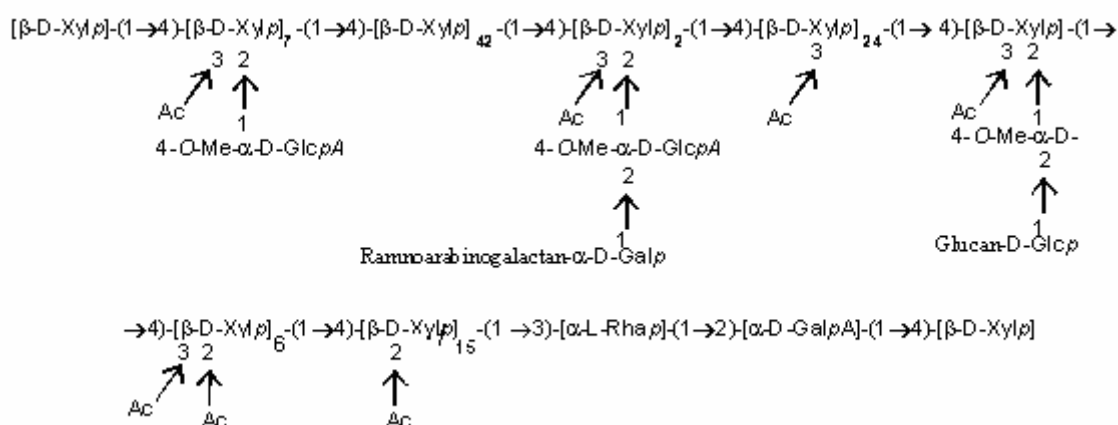


Figura 2.2. Fórmula abreviada da glucuronoxilana de *Eucalyptus globulus* (Xylp=xilopiranoses; 4-O-Me-α-D-Glc pA=Ácido 4-O-metil-glucopiranosilurônico; Ac=CH₃CO) (adaptado de Evtuguin *et al.*, 2003).

A **lenhina** é uma substância incrustante, responsável pela estrutura coesa da madeira, e está situada em concentrações superiores na lamela média e inferiores na parede secundária (ver secção 2.2), no entanto, devido à espessura da parede, 75-80% de lenhina está presente na parede secundária. É uma substância polimérica amorfa altamente ramificada, constituída por unidades fenilpropano, cujos precursores biossintéticos estão identificados na Figura 2.3 (Sjöström, 1981).

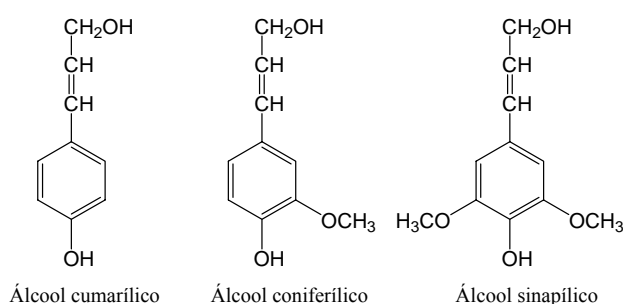


Figura 2.3. Precursores das unidades fenilpropano da lenhina (adaptado de Sjöström, 1981).

A polimerização entre os precursores, no caso das folhosas, ocorre com predomínio do álcool sinapílico sob o coniferílico na presença de pequenas quantidades do álcool

cumarílico, e no caso das resinosas predomina essencialmente o álcool coniferílico na presença em pequenas quantidades do álcool cumarílico. O álcool coniferílico dá origem a unidades derivadas do guaiacilpropano (G), o álcool sinapílico origina unidades derivadas do seringilpropano (S) e o álcool p-cumarílico dá origem a unidades derivadas do p-hidroxifenilpropano (H) (Sjöström, 1981).

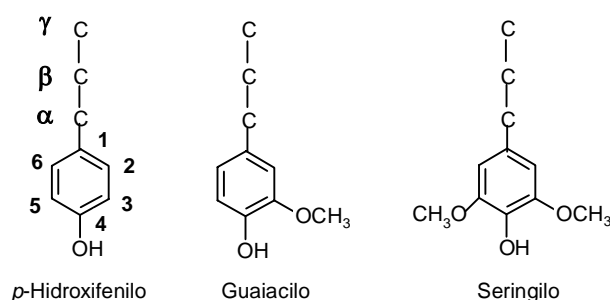


Figura 2.4. Unidades aromáticas da lenhina (Sjöström, 1981).

Estas unidades interligam-se entre si, de várias formas, pelo que se verifica a presença de ligações do tipo éter, éster e carbono-carbono, algumas delas suficientemente frágeis que permitem a despolimerização da lenhina em compostos de peso molecular inferior, solúveis em meio alcalino (Sjöström, 1981). Estudos recentes indicam que a madeira de *E. globulus* possui uma lenhina com proporção molar H:G:S de 2-3:12-16:82-86 (Evtuguin *et al.*, 2001).

Alguns constituintes presentes na madeira em pequenas quantidades podem ser extraídos com solventes orgânicos como etanol, acetona ou diclorometano. Estes compostos são denominados **extractáveis** e podem ser divididos em três grupos: compostos alifáticos (alcanos, álcoois, ácidos gordos saturados e insaturados, na forma livre ou esterificada), terpenos e terpenóides (ex: esteróis; o mais abundante nas folhosas é o β -sitosterol) e compostos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, lenhanos e estilbenos) (Fengel e Wegener, 1984; Sjöström, 1981).

As **cinzas** são essencialmente constituídas por sulfatos, fosfatos, silicatos, oxalatos e carbonatos de cálcio, de potássio e magnésio, embora a sua composição dependa da composição dos solos e condições climáticas (Hakkila, 1999).

2.1.3 *Produção industrial de pasta de papel: da madeira à pasta celulósica*

Na indústria de produção de pasta de papel, a celulose é isolada a partir da madeira por processos de digestão química que dissolvem a lenhina por transformações e clivagens químicas, permanecendo a celulose no estado sólido com algum grau de degradação. Este processo de deslenhificação envolve vários passos com aumento sucessivo da especificidade de interacção dos agentes químicos com as espécies a dissolver (Klemm *et al.*, 1998).

PREPARAÇÃO DA MADEIRA

As árvores são cortadas na floresta, desramadas e o tronco é cortado em toros com dimensões variáveis consoante a unidade fabril, o tipo de matéria-prima e a finalidade do produto obtido. A primeira etapa é o descascamento que tem como função “soltar” a casca dos toros. A casca contém impurezas (p.e. areias), tem um baixo teor de fibras úteis e tem elevado teor de taninos, e como tal, é separada e encaminhada para caldeiras (de biomassa) para geração de vapor e energia eléctrica. Os toros são depois lavados e destroçados originando aparas, de forma a melhorar a exposição da madeira ao futuro contacto com produtos químicos e vapor. A última etapa do processo de preparação de madeiras é a crivagem que tem como objectivo evitar o aparecimento nas etapas seguintes de aparas com dimensões inadequadas. As aparas são depois encaminhadas para o digestor para produção de pasta crua (Biermann, 1996).

PRODUÇÃO DE PASTA CRUA: COZIMENTO

O principal objectivo do cozimento é a separação das fibras celulósicas o que implica a remoção da maior parte da lenhina. A necessidade dos reagentes químicos serem

transportados para o interior das aparas, justifica uma etapa inicial de pré-vaporização efectuada no impregnador. As aparas de madeira são depois aquecidas no digestor a uma temperatura de cerca 160-170 °C com um licor, solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (processo kraft) a pH de cerca de 14, designado por licor branco. As estilhas deslenhificadas são posteriormente lavadas e crivadas para remoção de incozidos e as fibras são separadas por exemplo por refinação mecânica. De salientar a existência de outros processos de cozimento com condições operacionais diferentes, nomeadamente pH ácido e alcalino, em que, se utiliza o HSO_3^- como agente activo (processo sulfito).

A elevada quantidade de lenhina que não é degradada durante este processo (10%), designada por lenhina residual, implica que a pasta crua produzida seja sujeita a mais uma etapa processual: o branqueamento (Clayton *et al.*, 1989; Biermann, 1996).

BRANQUEAMENTO

O branqueamento é um processo químico aplicado a pastas cruas para aumentar a sua brancura por remoção da lenhina residual e eliminação de estruturas cromóforas (estruturas contendo ligações duplas conjugadas).

Os agentes químicos oxidantes utilizados podem ser o hipoclorito de sódio (NaClO), o oxigénio (O_2), os peróxidos de hidrogénio (H_2O_2), o dióxido de cloro (ClO_2), o cloro (Cl_2) e o ozono (O_3). Dado que o objectivo é conseguir um custo mínimo de reagentes e equipamentos e uma elevada brancura das pastas, é utilizada uma combinação de reagentes em vários estágios.

Em particular, o processo de branqueamento típico com ClO_2 pode ser descrito com uma sequência de operações do tipo $\text{D}_0\text{E}_1\text{D}_1\text{E}_2\text{D}_2$ (D = dióxido de cloro, E = extracção alcalina) em que são aplicados agentes químicos sequencialmente, com extracções intermédias. Na primeira etapa (D_0), na qual se adiciona o dióxido de cloro, ocorre a oxidação e fragmentação da lenhina, mas decorrendo a reacção em meio ácido, a dissolução é apenas parcial, sendo necessária a etapa de extracção alcalina posterior. Este procedimento é realizado duas vezes e termina com uma terceira etapa com ClO_2 .

No final do processo DEDED a pasta é lavada. A pasta branca resultante é essencialmente constituída por celulose e hemiceluloses e contem quantidades vestigiais de lenhina (0.1-0.3% no processo kraft) (Biermann, 1996; Reeve, 1989).

CIRCUITO DE RECUPERAÇÃO DE QUÍMICOS E ENERGIA

O circuito de recuperação de químicos e energia tem a finalidade de recuperar os reagentes de cozimento e enviá-los ao digestor com o mínimo de perdas, produzir vapor e energia para diversas operações e eliminar partes dos efluentes com potencial poluidor.

Particularmente, o licor negro resultante do cozimento kraft com teor de sólidos de aproximadamente 16%, com parte de água usada na lavagem, é concentrado numa sequência de evaporadores e depois em evaporadores de contacto directo até um teor de sólidos de 60-70%.

As reacções mais importantes que ocorrem na caldeira são a conversão de compostos orgânicos de sódio em carbonato de sódio e a redução de sulfato a sulfureto. A massa fundida (*smelt*) formada é constituída essencialmente por carbonato de sódio e sulfureto de sódio. Este fundido é dissolvido num licor branco fraco, formando o chamado licor verde, que contém pequenas quantidades de sulfureto e ferro o qual confere a cor ao licor. Seguidamente, o licor verde segue para a fase de caustificação, onde é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio (reacção 1), que tem como finalidade transformar o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, recuperando, deste modo, o licor branco constituído essencialmente por NaOH e Na₂S. Nesta operação são produzidas lamas de carbonato de cálcio (lamas de cal), que são calcinadas num forno rotativo (forno de cal) para formar óxido de cálcio (reacção 2).



A adição de água regenera a cal (Ca(OH)₂) para a caustificação do licor verde. Deste modo o hidróxido de cálcio perdido no processo pode ser compensado, quer por reposição de CaO quer de carbonato de cálcio. O licor branco é então enviado ao digestor completando assim o ciclo de recuperação (Clayton *et al.*, 1989; Biermann, 1996).

Na Figura 2.5 seguinte está representado um esquema que resume o processo de produção de pasta de papel Kraft com identificação dos pontos de recolha da pasta crua (a) e da pasta branqueada (b).

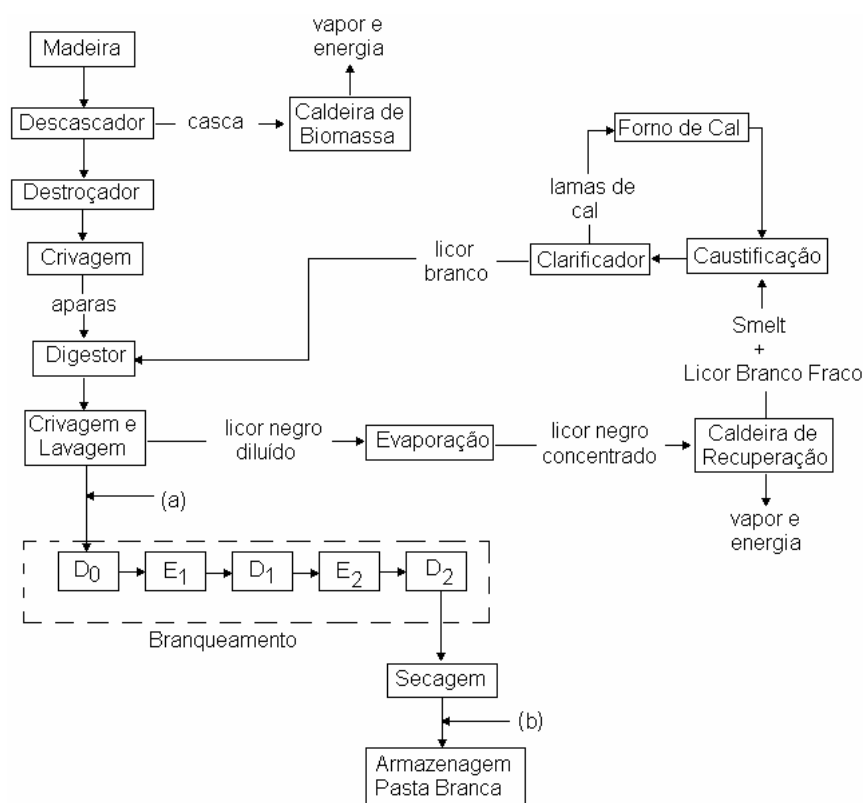


Figura 2.5. Processo de produção de pasta de papel Kraft.

ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Os efluentes líquidos das indústrias de pasta celulósica contêm material fibroso, proveniente de lavagens da pasta obtida nos estágios de cozimento e branqueamento, e produtos de degradação da madeira bem como os químicos usados no processo produtivo.

Tipicamente, o tratamento de efluentes destas indústrias consiste inicialmente no ajuste de pH e posteriormente na remoção de matéria coloidal e dissolvida de elevado peso molecular através de sedimentação, seguido da remoção de sólidos e material de baixo peso molecular através de tratamentos biológicos.

As lamas primárias resultam do processo de sedimentação do efluente e são altamente ricas em fibras celulósicas, em compostos minerais resultantes dos agentes químicos usados no processo de cozimento, e compostos coloidais resultantes da degradação de compostos provenientes da matéria-prima (Hynninen, 1999).

2.2 ESTRUTURA DA CELULOSE

No futuro, espera-se que os materiais lenhocelulósicos constituam uma fonte biodegradável alternativa para produção de materiais estruturais (Fengel e Wegener, 1984; Greil, 2001).

A celulose é uma das matérias-primas naturais mais abundante, económica, renovável e biodegradável (Hon, 1994; Zhbankov *et al.*, 2002). É o componente maioritário das paredes celulares de muitas plantas e é também produzida por algumas algas, fungos, bactérias e alguns animais marinhos invertebrados (Hon, 1994).

O conhecimento das propriedades químicas e físicas da celulose implica uma análise da sua estrutura a três níveis:

- (i) molecular: composição química, conformação estereoquímica, distribuição das massas moleculares, presença de grupos funcionais e interações inter-moleculares, etc;
- (ii) supra-molecular: agregação de cadeias de moléculas a cristais e fibrilas elementares, grau de ordenamento das fibrilas e orientação em relação à fibra, etc;
- (iii) morfológico: posição espacial das agregações fibrilares nas fibras, existência de paredes celulares distintas, presença de poros ou interstícios inter-fibrilares, etc (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993; Meshitsuka e Isogai, 1996).

2.2.1 Estrutura molecular da celulose

A celulose é um homopolímero linear constituído por unidades de anidro- β -D-glucopirranose, que estão ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). A ligação β implica um desfasamento de 180°C entre um anel piranosídico de glucose em relação ao anterior na cadeia molecular o que permite considerar a celulose como um β -(1 \rightarrow 4)-poliacetal da celobiose (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993; Meshitsuka e Isogai, 1996).

Cada unidade de anidroglicose possui grupos hidroxilo nas posições C(2), C(3) e C(6) (ver Figura 2.6). Para além destes, a cadeia de celulose possui grupos hidroxilo terminais de natureza diferente entre si: o hidroxilo do C(1) numa extremidade é um aldeído com actividade redutora originado pela formação do anel piranosídico por uma reacção hemiacetal intra-molecular; e o grupo hidroxilo do C(4) da outra extremidade da cadeia é um álcool e por isso é não redutor (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993; Meshitsuka e Isogai, 1996).

A conformação de cada anidroglicose na cadeia de celulose é assumida como um anel piranosídico com uma conformação em cadeira 4C_1 (baseado em análises de difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de β -D-glicose). A posição relativa dos grupos hidroxilo em relação ao plano do anel piranosídico origina duas conformações possíveis: axial, se os grupos hidroxilo estiverem alternadamente orientados acima e abaixo do plano do anel, e equatorial, se os grupos hidroxilo estiverem no mesmo plano do anel sendo no entanto a mais provável a conformação equatorial (Figura 2.6) por representar um estado de energia mais baixo (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993; Sjöström, 1981; Greil, 2001; Zhsbankov *et al.*, 2002).

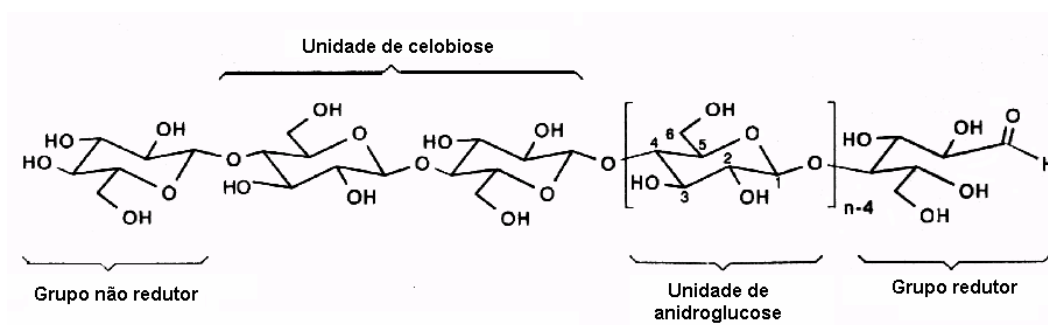


Figura 2.6. Conformação equatorial da celulose (Klemm *et al.*, 1998).

Os três grupos hidroxilo de cada anidroglicose da cadeia de celulose, podem interagir entre si e formar pontes de hidrogénio: (i) intra-moleculares, entre grupos hidroxilo da mesma molécula, ou (ii) inter-moleculares, entre grupos hidroxilo de moléculas de celulose diferentes (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993).

Análises espectroscópicas demonstram que as pontes de hidrogénio intra-moleculares ocorrem entre o grupo hidroxilo do C(3) de uma unidade de glucose e o oxigénio do anel piranosídico da unidade de glucose adjacente na cadeia, e entre o grupo hidroxilo do C(6) e o grupo hidroxilo do C(2') de uma unidade de glucose vizinha.

A rigidez da molécula de celulose é essencialmente devida às pontes de hidrogénio e reflecte-se na elevada viscosidade em solução, na sua cristalinidade e na formação de estruturas fibrilares. Para além das pontes de hidrogénio as ligações β -glicosídicas também conferem rigidez à molécula (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993).

O grau de polimerização (DP) de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidrogucose ($C_6H_{10}O_5$, massa molecular = 162), ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose na madeira tem um grau de polimerização entre 5000 e 10000 (Pascoal Neto e Evtuguin, 2004) mas dependendo do método de isolamento, o seu grau de polimerização diminui, atingindo nas pastas celulósicas valores entre 1000 e 3000 (Pascoal Neto e Evtuguin, 2004). Na sua forma natural, a celulose é sempre polidispersa pelo que se determina geralmente o grau de polimerização médio (p.e., por medição da viscosidade relativa) (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993; Proniewicz *et al.*, 2001).

2.2.2 Estrutura supramolecular da celulose

Os três grupos hidroxilo das unidades de anidrogucose são responsáveis não só pela reactividade química da celulose, mas também pelo arranjo em paralelo das fibrilas elementares (3-5 nm de comprimento), consideradas elementos básicos da estrutura supramolecular das fibras de celulose. Estas fibrilas elementares formam redes fibrilares mais pequenas (microfibrilas, 10-20 nm) e maiores (macrofibrilas, 100-200nm) que, por sua vez, se ligam e constituem a fibra celulósica (Krassig, 1993).

As pontes de hidrogénio inter-moleculares na celulose nativa são responsáveis pela ligação entre cadeias vizinhas, segundo o eixo *a* (no plano paralelo ao 002, ver Figura 2.8) da célula unitária, e ocorrem entre o grupo hidroxilo do C(3) de uma cadeia e o grupo hidroxilo do C(6') da segunda (Klemm *et al.*, 1998). Este facto possibilita a existência de uma segunda ponte de hidrogénio inter-molecular entre os grupos hidroxilo do carbono

C(6) e o oxigénio do carbono C(4') de uma molécula de celulose adjacente situada num plano 002 vizinho (Figura 2.7) (Krassig, 1993).

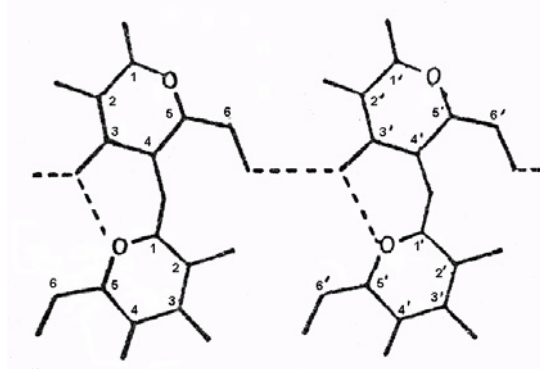


Figura 2.7. Pontes de hidrogénio inter-moleculares na celulose I, no plano 002 (Krassig, 1993).

O grau de cristalinidade (determinado por espectroscopia de raios-X ou ressonância magnética nuclear) representa a proporção relativa de polímero com regiões altamente ordenadas. A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade variam com a origem e/ou pré-tratamento da amostra de celulose.

A célula unitária da celulose nativa (celulose I) contém 4 resíduos de glucose e tem uma estrutura cristalina como a exemplificada na Figura 2.8 (a). As distâncias entre planos da célula unitária bem como a notação usual, estão representadas na Figura 2.8 (b). Esta estrutura corresponde a uma célula unitária monoclinica com dimensões para o eixo a de 0.835 nm, 1.03 nm para o eixo b , 0.79 nm para o eixo c , e um ângulo β de 84° (Klemm *et al.*, 1998).

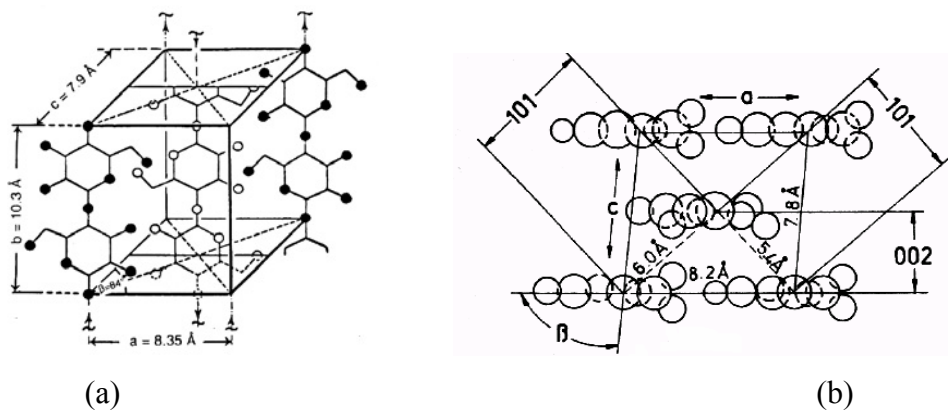


Figura 2.8. Célula unitária da celulose I e planos da célula unitária da celulose I (Klemm *et al.*, 1998).

A celulose pode no entanto adoptar outras estruturas cristalinas (Figura 2.9) com alteração das dimensões dos eixos a e c e dos ângulos entre eles, mantendo no entanto para qualquer uma das modificações cristalinas, $b=1.03\text{nm}$ segundo o eixo ao longo da fibra:

- celulose II, quando é precipitada de uma solução aquosa com solventes apropriados ou quando é sujeita a soluções fortemente alcalinas (*swelling*). A celulose II tem uma maior densidade de pontes de hidrogénio inter-moleculares, devido à disposição das cadeias na célula unitária, e é termodinamicamente mais estável, pelo que a passagem de celulose I a II é praticamente irreversível.

- celulose III, quando a celulose I ou II é tratada com uma solução de amónia, monometilamina ou monoetilamina, a temperaturas acima dos -30°C e posteriormente recristalizada por evaporação da amónia.

- celulose IV, quando a celulose I ou II é tratada com glicerina a alta temperatura sob pressão (Klemm *et al.*, 1998).

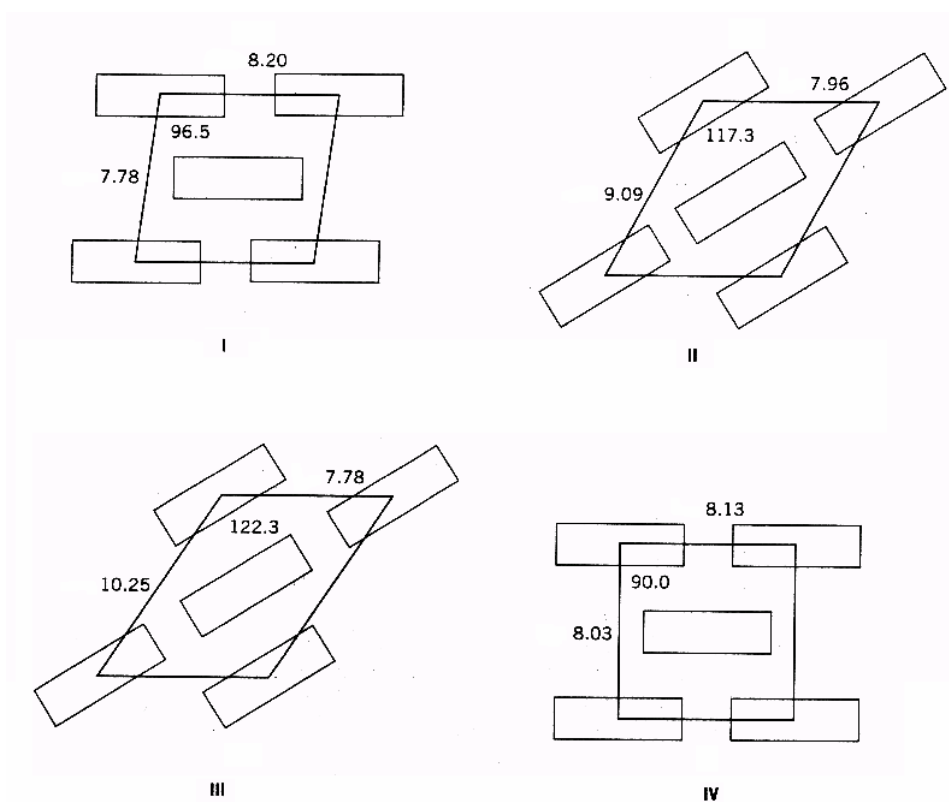


Figura 2.9. Célula unitária da celulose I-IV (French *et al.*, 1993).

A orientação das cadeias de celulose na célula unitária é ainda objecto de discussão e investigação. Para a celulose II, é aceite a orientação antiparalela das cadeias (os grupos redutores estão orientados em sentidos opostos). Para a celulose I, Meyer-Misch (Meyer *et al.* citado em Klemm *et al.*, 1998) propõem uma orientação, também, antiparalela, embora outros autores proponham uma orientação paralela. Um argumento frequentemente utilizado a favor da orientação antiparalela é o facto de a transição de celulose I para celulose II se poder dar no estado sólido e, portanto, sem grande perda de cristalinidade (Klemm *et al.*, 1998).

Os difractogramas de raios-X típicos para a celulose I-IV estão representados na Figura 2.10. A diferença significativa entre os difractogramas, permite facilmente identificar a estrutura cristalina de uma amostra: os picos cristalográficos, para a celulose I e IV, estão centrados a 2θ superiores aos observados para as outras duas estruturas cristalinas e observa-se o desdobramento do primeiro e segundo pico para a celulose I e II, respectivamente.

Em pastas de papel produzidas a partir do *Eucalyptus globulus*, a celulose I é a estrutura predominante, pelo que, se obtêm difractogramas muito semelhantes ao apresentado na Figura 2.10.

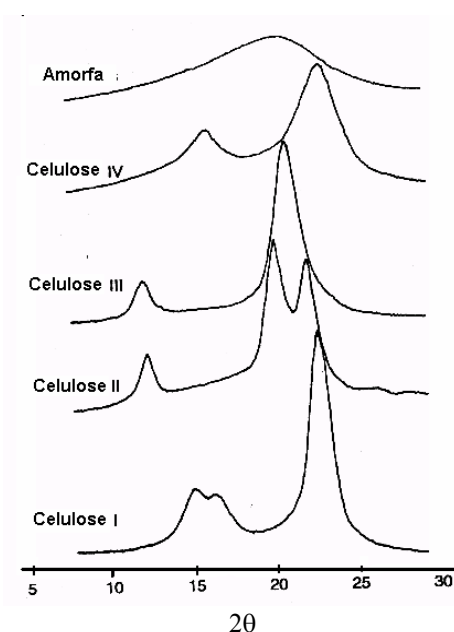


Figura 2.10. Difractogramas de Raios-X típicos para a celulose I-IV (Meshitsuka e Isogai, 1996).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido é uma técnica muito útil na investigação do grau de ordenamento supramolecular da celulose (directamente proporcional ao grau de cristalinidade). O sinal correspondente a cada um dos C(1), C(4) e C(6) é dividido num pico estreito correspondente à zona cristalina e um pico alargado correspondente à zona amorfa.

Em pastas de papel produzidas pelo processo kraft, a partir do *Eucalyptus globulus*, a celulose é constituída por zonas cristalinas alternadas com zonas amorfas, pelo que, se obtêm espectros de RMN de ^{13}C idênticos ao apresentado na Figura 2.11.

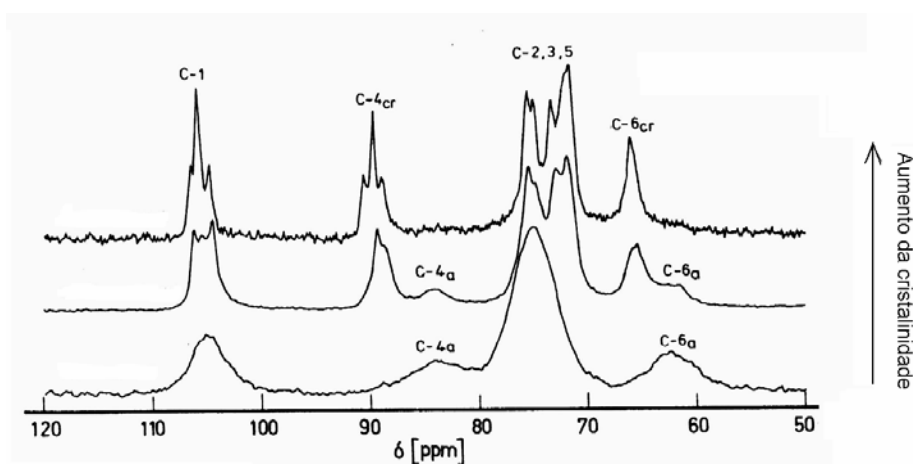


Figura 2.11. RMN de ^{13}C da celulose I (Klemm *et al.*, 1998).

O conhecimento da estrutura supramolecular da celulose é também fundamentado em espectros de infravermelho. Na Figura 2.12 está representado um espectro típico da celulose e a atribuição das principais bandas. As bandas bem definidas e intensas a 3200 e 2900 cm^{-1} são atribuídas à vibração linear dos grupos OH e CH, respectivamente, dos vários resíduos de anidroglicose. A vibração linear correspondente ao CO é por vezes sobreposta com a banda correspondente à água adsorvida. A n.ºs de onda inferiores são visíveis as bandas correspondentes a deformações angulares, nomeadamente, dos grupos CH_2 e CH. A banda larga existente entre 900 e 1100 cm^{-1} é, entre outros, devido à deformação angular do grupo CO no anel (Krassig, 1993).

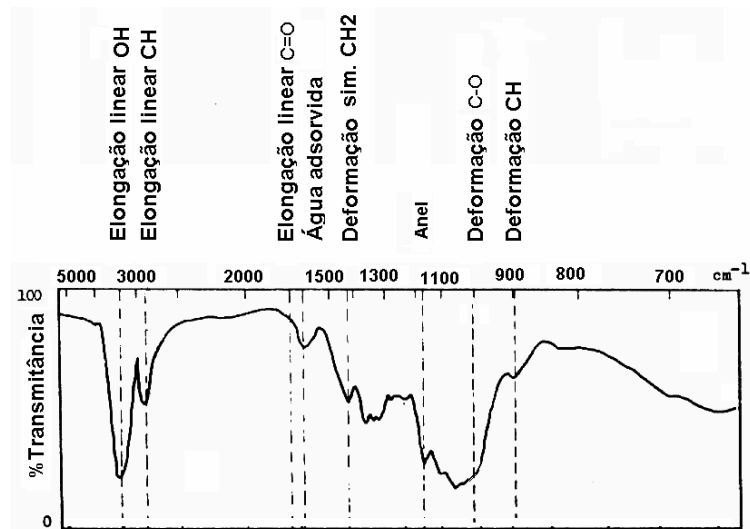


Figura 2.12. Espectro de FTIR da celulose (adaptado de Krassig, 1993).

2.2.3 Estrutura morfológica da celulose

A arquitetura da parede celular é dividida em camadas com diferentes composições, densidades e texturas: lamela média (ML), parede primária (Pp), camada exterior da parede secundária (S_1), camada intermédia da parede secundária (S_2), camada interna da parede secundária (S_3) e camada rugosa (W) (Figura 2.13).

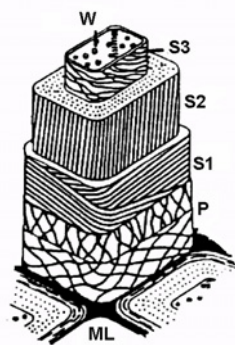


Figura 2.13. Estrutura morfológica da celulose (fibra da madeira de abeto deslenhificada) (adaptado de Stenius, 1999).

A *lamela média* está localizada entre as células e tem a função de as manter unidas. Esta camada tem normalmente uma espessura 0.2-1.0µm e é extremamente rica em lenhina, contendo também hemiceluloses e pectinas.

A parede exterior da célula, denominada *parede primária (Pp)*, é uma camada de 0.1 a 0.2 µm de espessura e é composta por celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas envolvidas em lenhina. Apesar do teor em lenhina ser elevado, a ML e a Pp contém apenas 20-25% do total de lenhina da madeira inicial, devido à baixa espessura destas camadas. As fibrilas de celulose encontram-se cruzadas na parte exterior da Pp e transversalmente no interior.

A *parede secundária (S)* é constituída por macrofibrilas, com orientações diferentes nas três camadas, intercaladas com lenhina e hemiceluloses. A camada S₁ é constituída por macrofibrilas com um arranjo helicoidal perpendicular ao eixo da célula (50-70°), com uma espessura entre 0.2-1.3 µm. A camada S₂ tem uma espessura entre 2-6µm, em que as macrofibrilas estão orientadas em espiral com uma ângulo fibrilar em relação ao eixo da célula entre 10-30°. A terceira camada S₃ é muito semelhante à S₁ com cerca de 0.1µm de espessura.

A *membrana rugosa interior (W)* é uma membrana fina e amorfa localizada na superfície interna da parede celular, de composição química desconhecida (Fengel e Wegener, 1984; Sjöström, 1981; Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993).

Para além da estrutura fibrilar da parede celular da fibra de celulose existem capilares, poros e interstícios, não uniformes e com dimensões muito variáveis consoante o tipo de fibra. Porosimetria de mercúrio e SAXS (Small angle x-ray scattering) são as técnicas usadas para determinação de valores do volume total de poros e do tamanho médio de poros. Estes parâmetros são bastante sensíveis à secagem e processos de intumescimento (*swelling*), sendo já bem conhecido que a primeira secagem provoca uma redução significativa e irreversível do volume de poros (Klemm *et al.*, 1998) diminuído a acessibilidade da celulose.

O *swelling* da celulose em água ou meios não-aquosos pode ocorrer apenas nas zonas amorfas de maior desordem ou pode atingir também as zonas cristalinas (*swelling* inter e intracristalino, respectivamente). No primeiro caso, o aumento do peso e volume da amostra resultam do preenchimento dos poros e da ruptura de ligações interfibrilares, enquanto que no segundo podem ocorrer mesmo alterações ao nível da célula unitária. Em

qualquer dos casos, quimicamente, o *swelling* da celulose é em parte limitado devido à competição no estabelecimento de pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo de uma cadeia de celulose e a água e os grupos hidroxilo de outra cadeia celulósica (Figura 2.14) (Klemm *et al.*, 1998; Krassig, 1993).

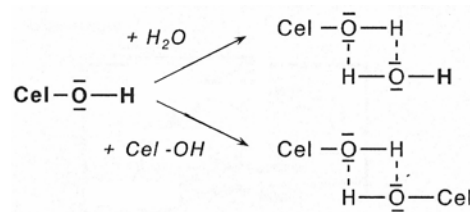


Figura 2.14. Esquema ilustrativo da competição de pontes de hidrogénio entre os grupos OH de uma cadeia de celulose e a água e os grupos OH de outra cadeia (adaptado de Klemm *et al.*, 1998).

De salientar que o *swelling* em meios orgânicos nomeadamente álcoois é em geral inferior pelo que é usual o intumescimento em água para aumentar o volume poroso, que depois é mantido com uma alteração de solvente para um solvente orgânico (em particular, um álcool como o etanol para remoção de água) (Klemm *et al.*, 1998).

2.3 REACTIVIDADE DA CELULOSE

Os centros reactivos da celulose são os três grupos hidroxilo presentes em cada unidade de anidrogucose (Figura 2.6). A reactividade da celulose é idêntica à da glucose sendo no entanto necessário considerar que, devido às ligações covalentes entre as várias unidades de glucose, devido à proximidade entre os vários grupos hidroxilo e devido à estrutura da celulose, a extensão das reacções é em geral muito inferior. Ocorre apenas uma funcionalização parcial que pode seguir distribuições diferentes (Figura 2.15) em unidades de anidrogucose diferentes, ao longo da mesma cadeia de celulose ou entre cadeias distintas (Klemm *et al.*, 1998).

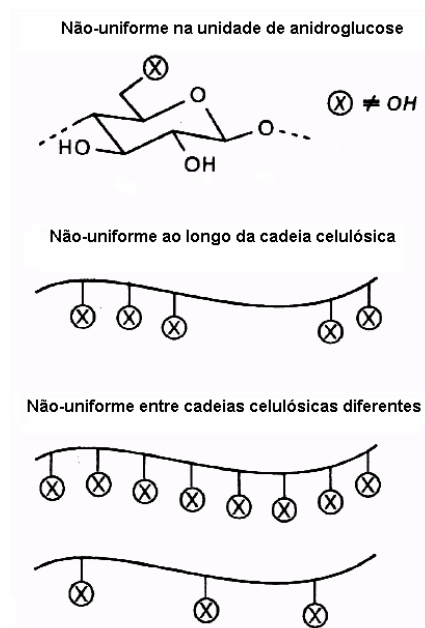


Figura 2.15. Distribuição da funcionalização de grupos hidroxilo (Klemm *et al.*, 1998).

De salientar que para além da reactividade da celulose a utilização de materiais lenhocelulósicos como fonte de fibra celulósica implica a identificação dos grupos funcionais potencialmente reactivos. A Figura 2.16 ilustra um esquema sugerido por Hon (1996) para exemplificar os grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos, dos quais são apontados como potencialmente reactivos os grupos OH da celulose e lenhina, e o carbono γ das cadeias carbonadas saturadas bem como alguns carbonos do anel das unidades fenilpropano da lenhina.

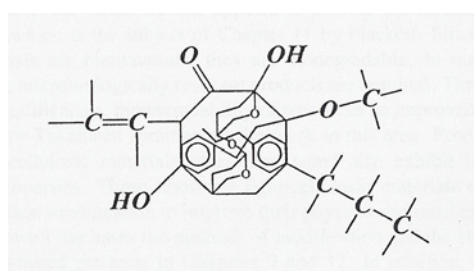


Figura 2.16. Esquema simplificado dos grupos funcionais de materiais lenhocelulósicos (Hon, 1996).

Considerando que as fibras celulósicas contêm uma parte cristalina e zonas amorfas, e que as zonas cristalinas são responsáveis pela densidade, rigidez e resistência à tracção

das fibras, é de esperar que as reacções decorram mais rapidamente nas zonas de maior desordem (amorfais) (Klemm *et al.*, 1998).

Assim, é comum baixar a ordem supra-molecular e/ou eliminar algumas ligações inter-fibrilares, para promover as reacções com a celulose (Klemm *et al.*, 1998), nomeadamente, para as pastas celulósicas é usual a utilização de um processo de refinação.

O processo de refinação pode ser definido como sendo o tratamento mecânico aplicado às fibras celulósicas em meio aquoso, fazendo passar a suspensão fibrosa entre duas superfícies metálicas, uma fixa e outra móvel, alinhadas na direcção do caudal de pasta (Lumiainen, 1998). Esta operação remove a Pp das fibras, promovendo o aparecimento à superfície de fibrilas das camadas S₁ e S₂ o que torna a parede da fibra mais porosa permitindo o seu intumescimento (Klemm *et al.*, 1998).

3 SÍNTESE DE REDES INORGÂNICAS POR MÉTODOS SOL-GEL

O método sol-gel baseia-se na hidrólise de um precursor (elemento metálico rodeado por ligandos do tipo O-R) ou de uma mistura de precursores químicos que passam de um estado de solução (*sol*: dispersão de partículas coloidais num líquido) para um estado de *gel* (constituído por uma fase sólida que retém uma fase líquida), com posterior remoção do solvente (Hench e Orefice, 1997).

Os precursores químicos são frequentemente divididos em quatro tipos:

- I. Si(OR)_4 , tetra-alcoxissilanos (na Tabela 3.1 apresentam-se alguns exemplos) para formação de redes inorgânicas de sílica baseadas em ligações Si-O-Si,
- II. M(OR)_4 com $\text{M}=\text{Al}$, Zr, Ti, Sn, etc. (excepto o Si), para formação de redes inorgânicas de óxidos de metal M-O-M,
- III. Precursores químicos para formação de redes inorgânicas funcionalizadas com grupos orgânicos,
- IV. Precursores químicos para formação de redes inorgânicas reticuladas envolvendo grupos orgânicos (Haas e Wolter, 1999).

Tabela 3.1. Propriedades físicas de alguns tetraalcoxissilanos (adaptado de Brinker e Scherer., 1990).

Nome	Fórmula	Mw	bp	d (20°)	Solubilidade
Tetrametoxissilano TMOS	$\begin{array}{c} \text{MeO} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OMe} \\ \text{MeO} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OMe} \end{array}$	152.2	121	1.02	Álcoois
Tetraetoxissilano TEOS	$\begin{array}{c} \text{EtO} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OEt} \\ \text{EtO} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OEt} \end{array}$	208.3	169	0.93	Álcoois
Tetra-n-propoxissilano	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	264.4	224	0.916	Álcoois
Tetra-n-butoxissilano	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagdown \text{Si} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \text{Si} \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	320.5	115	0.899	Álcoois

A escolha do tipo de precursor deve ser feita consoante o tipo de composto que se pretende sintetizar. No entanto, é necessário considerar que o método de preparação também influencia muito significativamente o produto final. Normalmente é utilizada uma das seguintes metodologias:

1. gelificação de uma dispersão de partículas coloidais e secagem à pressão atmosférica,
2. hidrólise e policondensação de um alcóxido seguido de uma secagem do gel em condições supercríticas,
3. hidrólise e policondensação de um alcóxido seguido de um envelhecimento e secagem à pressão atmosférica.

A preparação de sílica por métodos sol-gel consiste na formação de redes tridimensionais por hidrólise e policondensação simultânea de um precursor químico como, por exemplo, o tetraetoxisilano (TEOS). Quando a remoção de solvente é feita em condições supercríticas (método 2), a rede sólida não colapsa e é produzido um *aerogel*, com baixa densidade (p.e. 80Kg/m³) e volume poroso de 98%. A remoção de solvente por evaporação à pressão atmosférica, i.e., por secagem, provoca uma contracção e o produto final é denominado por *xerogel* (Hench e Orefice, 1997). Este trabalho foi desenvolvido com base no método 3 modificado (uma vez que a reacção de síntese é interrompida antes do tempo de gelificação).

Este método é geralmente dividido em várias etapas: reacções de hidrólise e condensação, seguido de gelificação, envelhecimento, secagem, desidratação ou estabilização química e por fim de densificação (Hench e Orefice, 1997; Rubio *et al.*, 1997).

3.1 HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DE ALCÓXIDOS DE SILÍCIO

Para promover as reacções de hidrólise e condensação é feita uma mistura de um precursor líquido (por exemplo: TEOS) com uma solução de um álcool (por exemplo: etanol) e H₂O, na presença de um catalisador ácido ou básico.

A imiscibilidade do alcóxido de silício em água (Figura 3.1) requer a adição de um solvente mútuo como, por exemplo, um álcool.

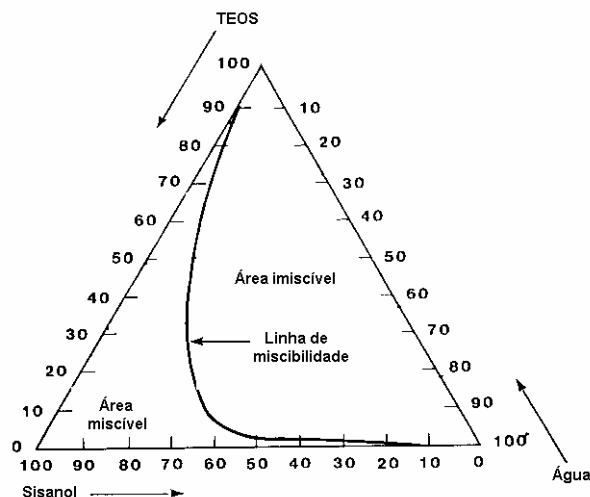
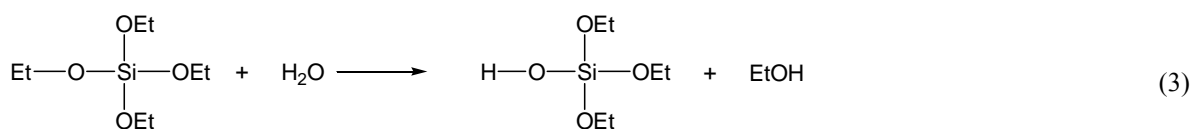
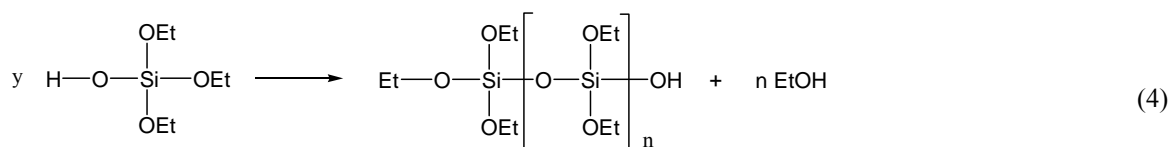


Figura 3.1. Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS, H₂O, Sisanol (95% EtOH, 5% água). Para o etanol puro a linha de miscibilidade desloca-se para a direita (adaptado de Brinker e Scherer, 1990).

Na fase inicial ocorre a hidrólise do TEOS em água com substituição dos grupos alcóxido por grupos OH, segundo a reacção 3.

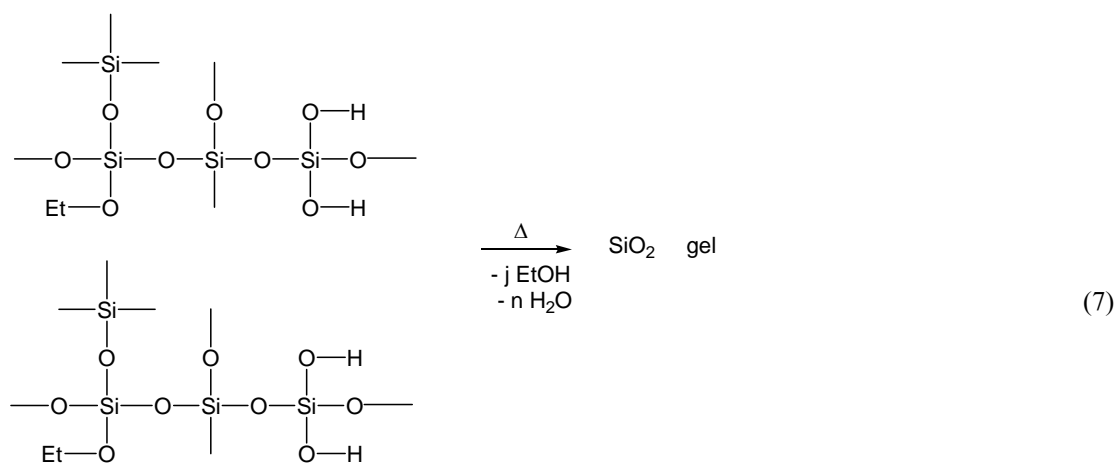
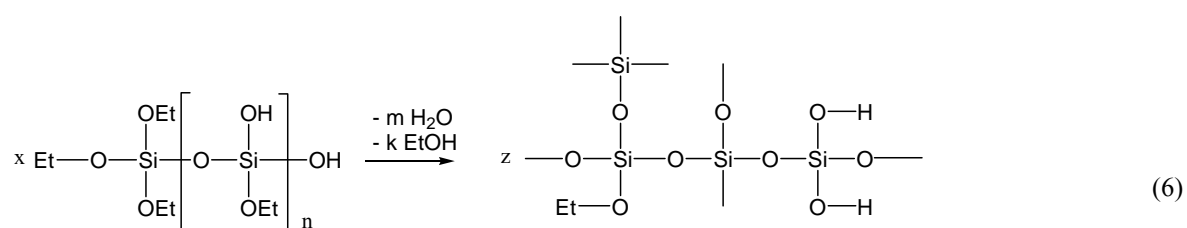
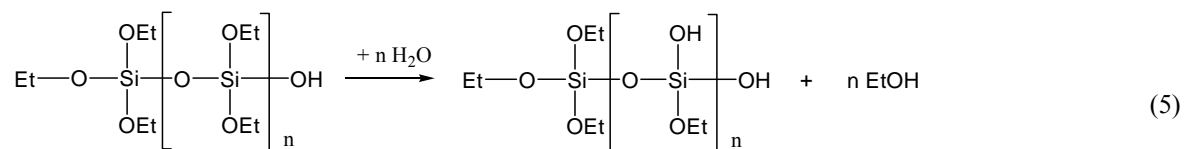


A formação das primeiras espécies hidrolisadas pode iniciar reacções paralelas de condensação, com formação de ligações siloxano $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, de acordo com a reacção 4.

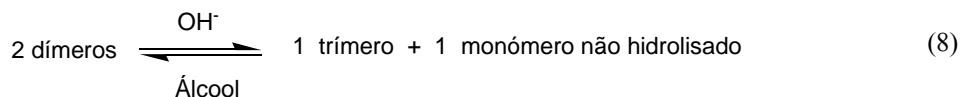


onde $y=n+1$ e $n=1,2,3\dots$

Os produtos das reacções (1) e (2) reagem simultaneamente entre si, em reacções de policondensação, podendo dar origem a SiO_2 , tal como se representa nas reacções 5, 6 e 7 (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990).



Em sistemas catalisados em meio alcalino podem ocorrer reacções paralelas de *redistribuição* (reacção 8), que poderão justificar a presença de grupos OEt, por exemplo, nos materiais finais, correspondentes à hidrólise incompleta do alcóxido (Klemperer *et al.* citado em Brinker e Scherer, 1990).



O polímero formado pode ser linear ou ramificado consoante a denominada *funcionalidade*, que corresponde à reactividade dos vários grupos ligandos, podendo, no caso de um metal, ser bifuncional, trifuncional ou tetrafuncional (ex: TEOS). Um precursor bifuncional apenas pode originar polímeros lineares ou cíclicos, enquanto que os outros podem originar redes tridimensionais (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990). Estes produtos condensados têm uma sequência típica de polimerização: dímeros, trímeros lineares, trímeros cíclicos, tetrameros cíclicos e outras partículas coloidais de tamanho superior (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990). Os arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO_4 , correspondem a anéis contendo 4 ou 6 átomos de silício, como os exemplificados na Figura 3.2 (Fidalgo e Ilharco, 2004).

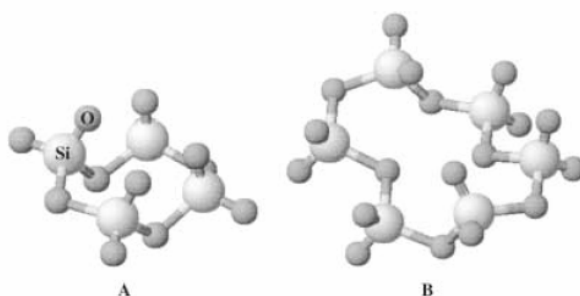


Figura 3.2. Esquema dos arranjos cíclicos mais comuns da unidade estrutural SiO_4 com 4 (A) ou 6 (B) átomos de Si (Fidalgo e Ilharco, 2004).

À superfície, a sílica pode ser constituída por grupos silanóis vicinais, geminais ou isolados (Figura 3.3). Um silanol isolado corresponde a um grupo OH ligado a um átomo de silício Q^3 (é usual a terminologia Q^n para representar um átomo de Si ligado a n átomos de oxigénio, cada um deles ligado a um outro átomo de Si), em que a distância entre grupos silanóis vizinhos não permite o estabelecimento de pontes de hidrogénio. Este grupo é normalmente identificado por espectroscopia de infravermelho com o aparecimento de uma banda a *ca.* 3750 cm^{-1} (Brinker e Scherer, 1990). Os silanóis vicinais são grupos OH ligados também a átomos de silício Q^3 , mas com estabelecimento de pontes

de hidrogénio entre si. Os silanóis geminais correspondem a dois grupos OH ligados a um átomo de silício Q^2 (Brinker e Scherer, 1990). A remoção dos grupos OH vicinais e geminais é conseguida por aquecimento: os grupos OH ligados por pontes de hidrogénio condensam libertando H_2O a cerca de 170° (Rubio *et al.*, 1997).

Estudos realizados (Anedda, 2003) para mais de uma centena de amostras diferentes, com métodos de preparação diferentes, permitiram concluir que o nº de grupos OH à superfície da sílica, preparada pelo método sol-gel, é independente da sua estrutura porosa, densidade, etc, e é de $4-6 \text{ OH/nm}^2$. Armistead *et al.* citado em Brinker e Scherer (1990), mostraram que para 4.6 OH/nm^2 , $1/3$ são isolados e $2/3$ estabelecem pontes de hidrogénio entre si.

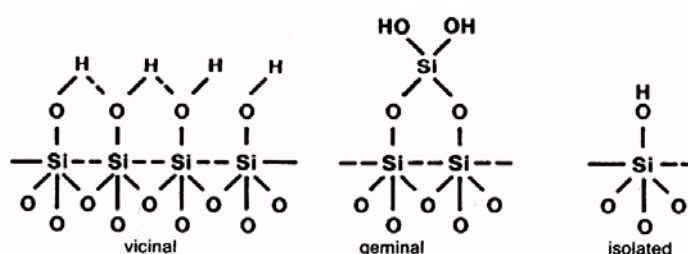


Figura 3.3. Tipos de silanóis mais comuns presentes na superfície da sílica (Brinker e Scherer, 1990).

A estrutura dos materiais sintetizados pelo método sol-gel é dependente de um grande número de parâmetros processuais, dos quais se destacam a razão $H_2O:Si$, o tipo de catalisador, o pH da mistura reaccional, o impedimento estereoquímico, o efeito indutivo e o tipo de solvente (descritos a seguir).

3.1.1 Efeito da razão $H_2O:Si$ (r) em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

A razão molar H_2O/Si , r , é uma variável fundamental para controlar as reacções envolvidas no método sol-gel. Para $r < 2$, a reacção de condensação com produção de etanol é favorecida, enquanto que para $r \geq 2$, é favorecida a reacção de condensação com formação de H_2O (Assink *et al.* citado em Brinker e Scherer, 1990; Kusakabe *et al.*, 1999).

Em teoria, a conversão completa dos alcóxidos de silício a SiO_2 implica a reacção de 2 mole de H_2O por cada mole de precursor (Fardad *et al.*, 1995), no entanto, na prática verifica-se que esta razão molar nem sempre é suficiente, provavelmente devido à formação de espécies intermediárias (McDonagh *et al.*, 1996). Espera-se que um aumento do valor de r favoreça a reacção de hidrólise (Brinker e Scherer, 1990; Nassar *et al.*, 1999). No entanto, um aumento de r mantendo constante a razão solvente:Si, diminui a concentração de Si, reduzindo as velocidades de reacção de hidrólise e condensação e, consequentemente, aumentando o tempo de gelificação, t_{gel} (Brinker e Scherer, 1990). A Figura 3.4 representa a variação do t_{gel} , em meio ácido, em função de r e da razão molar Etanol/TEOS (Brinker e Scherer, 1990).

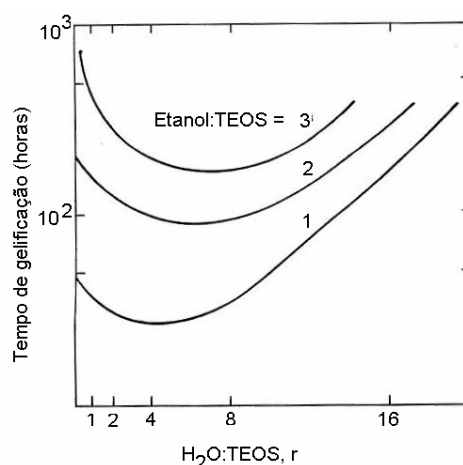


Figura 3.4. Tempo de gelificação para sistemas catalisados em meio ácido, em função da razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ e da razão molar Etanol/TEOS (adaptado de Brinker e Scherer, 1990a).

Vários autores observaram que o aumento de r aumenta a estrutura porosa de um gel, que é mantida após o processo de secagem (Chen *et al.*, 1998; Rubio *et al.*, 1997; Zoppi e Gonçalves, 2002; Juangvanich e Mauritz, 1998). Por outro lado, segundo Rubio *et al.* (1997), razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ baixas, no processo de secagem, têm um efeito benéfico no processo de polimerização, provavelmente devido ao facto das moléculas de H_2O estarem ligadas aos grupos OH por pontes de hidrogénio, retardando o processo de polimerização entre grupos Si-OH adjacentes.

3.1.2 Efeito do pH em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

As reacções de hidrólise de alcóxidos de silício e posterior condensação das espécies hidrolisadas são realizadas na presença de ácidos ou bases, minerais ou do tipo alcóxidos de titânio ou vanádio (Brinker e Scherer, 1990).

A utilização de compostos do tipo heteropoliácidos para catalisar as reacções envolvidas em métodos sol-gel constitui uma abordagem inovadora e pode revelar-se muito promissora. Os heteropoliácidos (HPA) mais comuns são baseados em polioxometalatos com uma estrutura do tipo Keggin, de fórmula geral $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{x}-8}$ (em que $\underline{\text{X}}$ é o átomo central, por exemplo, Si^{4+} , P^{5+} , etc.; $\underline{\text{x}}$ é o seu estado de oxidação; e $\underline{\text{M}}$ é o ião metálico, por exemplo, Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc.). Estas estruturas são compostas por um tetraedro XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 , com diâmetros $\sim 10\text{\AA}$.

Para fins catalíticos nomeadamente catálise ácida tem sido frequentemente utilizado o ácido fosfotúngstico, de fórmula $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Em soluções aquosas e na maioria dos casos em soluções orgânicas, este catalisador está completamente dissociado, com uma acidez de Brönsted superior aos ácidos minerais usuais ou aos correspondentes oxoácidos dos elementos que os constituem. Outros HPA tais como o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ou o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ possuem também uma acidez inferior ao $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Algumas constantes de dissociação (pK_i) para vários HPA em solventes diferentes foram medidas apresentando-se aqui como exemplo (Tabela 3.2) as constantes de dissociação para alguns HPA em acetona, a 25°C (Mizuno e Misono, 1994; Kozhevnikov, 1995).

Tabela 3.2. Constantes de dissociação de HPA em acetona, a 25°C
(adaptado de Kozhevnikov, 1995).

Ácido	pK_1	pK_2	pK_3
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.6	3.0	4.0
$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{40}$	1.8	3.2	4.4
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	2.0	3.6	5.3
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2.0	3.6	5.3
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	2.1	3.9	5.9
H_2SO_4	6.6	-	-
HCl	4.3	-	-
HNO_3	9.4	-	-

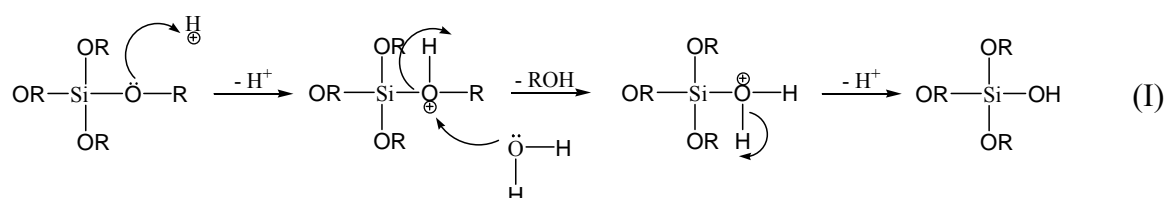
A sílica tem o ponto isoelétrico a pH 2, significando que os grupos silanol à superfície estão protonados a pH inferior a 2 e desprotonados a pH superior a 2. Este valor de pH define assim a fronteira entre a denominada catálise ácida do processo de polimerização (pH<2) e catálise alcalina (pH>2) (McDonagh *et al.*, 1996).

O efeito do pH na estrutura morfológica e na porosidade dos xerogéis foi alvo de extensos estudos, sendo actualmente bem conhecida: a pH~2, o tempo de gelificação atinge o seu ponto máximo, diminuindo à medida que o pH aumenta e a pH entre 3-8 o processo de gelificação ocorre rapidamente, com formação de géis mesoporosos (Brinker e Scherer, 1990; Curran e Stiegman, 1999).

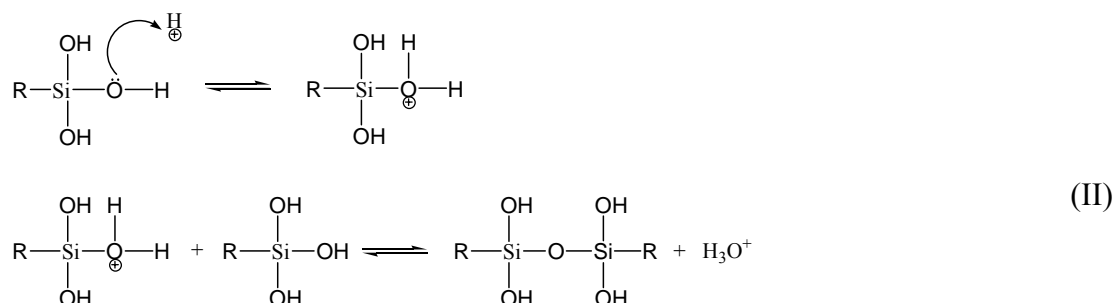
Como foi já descrito para o efeito de r na estrutura porosa de um gel, a porosidade depende das velocidades relativas de hidrólise e condensação. Quando a condensação é mais rápida (pH entre 3-8), surgem espécies mais ramificadas, que originam estruturas menos densas, com dimensões de poros maiores. Para pH inferior a 2, as reacções de hidrólise são mais rápidas, originando espécies menos ramificadas, e consequentemente materiais menos porosos. Os mecanismos das reacções são muito dependentes do pH do meio (Brinker e Scherer, 1990; McDonagh *et al.*, 1996; Curran e Stiegman, 1999).

3.1.2.1 Mecanismo de hidrólise e condensação a $\text{pH} \leq \text{pH isoelétrico da sílica}$

As *reacções de hidrólise* envolvem os grupos alcóxido, que em condições ácidas estão protonados. O silício fica mais electofílico sendo por isso mais susceptível de ser atacado pela água. O mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (tipo $\text{S}_{\text{N}}-2$) proposto (mecanismo I) está resumido a seguir (Brinker e Scherer, 1990).



As *reações de condensação* nestas condições ocorrem também por substituição nucleofílica, envolvendo os grupos silanol de monómeros ou oligómeros, que em condições ácidas estão protonados, e espécies neutras, segundo o mecanismo II:



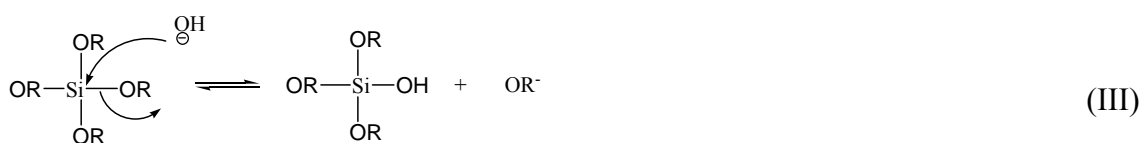
A velocidade de reacção de hidrólise tende a aumentar com o grau de substituição uma vez que reduz alguns impedimentos estereoquímicos. No entanto, devido à sucessiva substituição por grupos mais aceitadores de electrões, pode verificar-se uma diminuição da velocidade. Por outro lado, a reacção de condensação, também fortemente influenciada por efeitos indutivos e impedimentos estereoquímicos, diminui a velocidade com o aumento de grupos resultantes da condensação.

Para valores de r superiores a 4, a hidrólise completa dos monómeros é atingida rapidamente e as reacções de condensação ocorrem por agregação *cluster-cluster* entre monómeros hidrolisados. Esta reacção origina estruturas pouco ramificadas. As reacções de condensação são irreversíveis uma vez que a dissolução (hidrólise das ligações siloxano) de trímeros e polisilicatos superiores é muito baixa; estas estruturas estão estabilizadas cineticamente embora não estejam em equilíbrio, pelo que, o seu rearranjo não é permitido devido à dificuldade de clivagem das ligações e por não haver monómeros livres para preencher espaços vazios.

Para valores de r inferiores a 4, as reacções de condensação são iniciadas antes da reacção de hidrólise estar completa. A condensação ocorre assim entre espécies que não estão ainda completamente hidrolisadas. As estruturas formadas são menos ramificadas que as anteriores devido à presença de grupos OR, que diminuem a funcionalidade das espécies. Uma segunda fase de adição de água promove um segundo passo de hidrólise que, ocorrendo rapidamente, promove as reacções de condensação entre os oligómeros já formados (Brinker e Scherer, 1990).

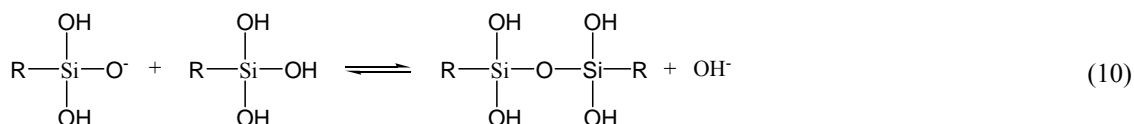
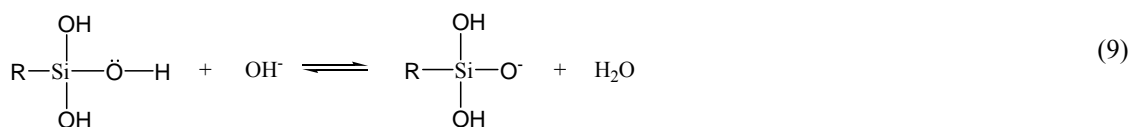
3.1.2.2 Mecanismo de hidrólise e condensação a $\text{pH} > \text{pH}$ isoelectrico da sílica

Em meio alcalino, a molécula de água sofre dissociação com formação de aniões hidróxido (nucleofílicos). Em *reações de hidrólise*, estes aniões atacam o átomo de silício e ocorre substituição do grupo OR^- por OH^- , segundo três possíveis mecanismos: $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ (mecanismo III), ou $\text{S}_{\text{N}}2^{**}\text{-Si}$ ou $\text{S}_{\text{N}}2^*\text{-Si}$ que envolvem uma espécie estável intermédia pentacoordenada correspondente à ligação do grupo OH antes da saída de um grupo OR (Brinker e Scherer, 1990).



A carga negativa gerada pelos mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2^{**}\text{-Si}$ e $\text{S}_{\text{N}}2^*\text{-Si}$ implica elevada sensibilidade para impedimentos estereoquímicos e sobretudo efeitos indutivos. A existência de pontes de hidrogénio entre o anião alcóxido e o solvente pode favorecer a substituição do anião OR^- por OH^- .

As *reações de condensação* catalisadas ocorrem por ataque nucleofílico do silanol não protonado a um silicato neutro (reações 9 e 10). A acidez do silanol depende dos grupos substituintes ligados ao átomo de silício. Quando grupos OR ou OH são substituídos por OSi, a redução da densidade electrónica no átomo de silício aumenta a acidez dos protões dos silanóis restantes.



Para valores de r superiores a 4, a hidrólise das espécies poliméricas é completa. As reacções de condensação ocorrem preferencialmente entre espécies pouco ácidas e

espécies fortemente ácidas protonadas, justificando uma agregação preferencial do tipo monómero-*cluster*. Os monómeros existentes resultam da dissolução de grupos do tipo Q¹ e de reacções de redistribuição. Teores de H₂O inferiores aos estequiométricos implicam o aparecimento de grupos não hidrolisados na rede polimérica. Uma segunda adição de água promove a hidrólise completa dos *clusters* e consequente crescimento dos polímeros (Brinker e Scherer, 1990).

Aelion *et al.* citado em Brinker e Scherer (1990) investigaram a reacção de hidrólise do TEOS em condições ácidas e alcalinas, na presença de etanol, metanol e dioxano. Observaram que a velocidade e extensão da reacção são muito mais influenciadas pela força e concentração do catalisador ácido ou alcalino, e que a temperatura e o solvente têm uma importância secundária.

Em reacções de **condensação** confirma-se que a velocidade é minimizada para pH 1.5 e maximizada a pH 4-5. O desvio do ponto mínimo para um valor inferior a pH 2 dever-se-á ao aumento de acidez dos grupos silanol com o aumento do grau de condensação (Brinker e Scherer, 1990, Nassar *et al.*, 1999).

O controlo da estrutura química do material final é muitas vezes atingido com o conhecido método sol-gel em duas etapas. Este método consiste na manipulação do pH da mistura: inicialmente a extensão da reacção de hidrólise é maximizada a pH ácido (*ca.* 1.5) e posteriormente, com adição de uma base (até pH *ca.* 4-5), a reacção de condensação é favorecida. Este procedimento implica que quando se iniciam as reacções de condensação, a maior parte dos grupos OR já foi hidrolisada, favorecendo o grau de reticulação (*cross-linking*) do material final (Brinker e Scherer, 1990; Fidalgo e Ilharco, 2004).

Um exemplo, de entre vários estudos já realizados, é a preparação de xerogéis por este método (Fidalgo e Ilharco, 2004). A preparação de xerogéis é muitas vezes associada a materiais pouco porosos, com elevado grau de contracção durante a secagem e muito instáveis quando expostos à humidade. A existência de grupos OR que não reagiram, e que durante a secagem são sujeitos a hidrólise devido à presença de água na estrutura, e a condensação incompleta dos grupos OH, justifica a instabilidade observada nestes materiais quando expostos à humidade (Fidalgo e Ilharco, 2004). Recentemente, foram preparados materiais deste tipo com elevada estabilidade e aumento da porosidade, por manipulação do pH, inicialmente com HCl e depois com NH₃. Este método tem vindo a

demonstrar ser muito eficiente na manipulação morfológica dos materiais, com efeitos surpreendentes na estabilidade química (Fidalgo e Ilharco, 2004).

3.1.3 Impedimento estereoquímico e efeito indutivo em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício

A hidrólise de alcoxisilanos é fortemente influenciada pelo tamanho dos grupos alquilo e pelo grau de reticulação dos polímeros. Estes efeitos foram estudados por Aelion *et al.* citado em Brinker e Scherer (1990), que verificaram um efeito inibidor na reacção com o aumento da cadeia carbonada e com o grau de reticulação. Kusakabe *et al.* (1999) demonstraram, por outro lado, que a hidrólise de alcóxidos com cadeias carbonadas mais longas se processa mais rapidamente em condições ácidas e que o tamanho de poro dos géis sintetizados apenas com TEOS é muito inferior ao obtido na presença de precursores com cadeias carbonadas mais longas (ex: octil, dodecil e octadecil-trietoxisilano) (Kusakabe *et al.*, 1999).

Alguns ensaios de hidrólise de precursores do tipo $(\text{CH}_3)_x(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{4-x}\text{Si}$ evidenciaram a influência de efeitos indutivos consoante o grau de substituição de grupos alquilo dadores de electrões (Schmidt *et al.* citado em Brinker e Scherer, 1990). Estes estudos confirmam que, em condições ácidas, a velocidade de hidrólise diminui ao longo do tempo, devido à sucessiva substituição por grupos mais aceitadores de electrões (Figura 3.5). Em reacções de condensação foi demonstrado que os efeitos estéreos predominam sobre os indutivos (Voronkov *et al.* citado em Brinker e Scherer, 1990).

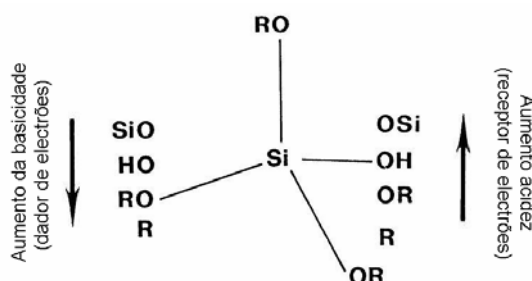


Figura 3.5. Efeito indutivo dos substituintes ligados ao átomo de silício (Brinker e Scherer, 1990).

3.1.4 *Efeito do solvente em reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício*

Para prevenir separações de fases líquido-líquido durante as reacções iniciais de hidrólise e para controlar as concentrações de Si e H₂O, que influenciam a cinética das reacções, é utilizado geralmente um solvente orgânico (Brinker e Scherer, 1990). Este solvente deve permitir a total miscibilidade da água e do alcóxido de metal (exemplo na Figura 3.1).

O poder de solvatação é influenciado pela polaridade, pelo momento dipolar e pela presença de protões disponíveis. Os solventes mais polares, como água, etanol ou formamida, são normalmente mais utilizados para solvatar espécies mais polares como os silicatos tetrafuncionais (Brinker e Scherer, 1990).

As reacções de **hidrólise** são catalisadas pelos iões hidróxido ou por iões hidrónio. O estabelecimento de pontes de hidrogénio entre o solvente e estes iões reduz a actividade do catalisador (Brinker e Scherer, 1990; Fidalgo e Ilharco, 2003b). Por outro lado, sabe-se que os solventes próticos estabelecem pontes de hidrogénio com os grupos silanol nucleofílicos desprotonados, e que os apróticos estabelecem pontes de hidrogénio com os grupos silanol electrofílicos protonados. Os solventes próticos retardam as reacções de **condensação** catalisadas em meio alcalino e promovem as reacções catalisadas em meio ácido, enquanto que os solventes apróticos têm o efeito contrário (Brinker e Scherer, 1990).

3.2 ETAPAS FINAIS DO MÉTODO SOL-GEL

No final, este método pode englobar várias etapas tais como: gelificação, envelhecimento, secagem, desidratação ou estabilização química e densificação (Hench e Orefice, 1997). Dependendo do tipo de material e das propriedades finais pretendidas estas etapas podem ser todas realizadas ou apenas uma parte.

O processo de **gelificação** corresponde à ligação entre partículas coloidais e espécies de sílica condensada, formando uma rede tridimensional e um aumento brusco na

viscosidade. O tempo necessário para atingir a gelificação, t_{gel} , depende da temperatura, do solvente e do pH, aumentando com o tamanho molecular do solvente e/ou do alcóxido e diminuindo drasticamente com o aumento da quantidade de água (Hench e Orefice, 1997).

O **envelhecimento** é um processo posterior à gelificação e corresponde à alteração contínua da estrutura e propriedades do material devido à permanência do solvente nos poros do gel. De um modo geral o envelhecimento pode ser acelerado com o aumento da temperatura que vai favorecer a velocidade de reacção de condensação (Hench e Orefice, 1997). Nesta etapa podem ocorrer separada ou simultaneamente processos de policondensação, sinerese, “coarsening” ou transformações de fase (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990).

A *policondensação* ocorre enquanto existirem grupos silanol suficientemente perto entre si para reagir. Para além destas reacções, o processo de envelhecimento pode ainda envolver algumas reacções de hidrólise ou reesterificação. O aumento destas interligações vai, naturalmente, expelir o solvente intra-poroso e provocar a contracção do material (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990).

Quando ocorre contracção do gel, o solvente é expelido dos poros. Este efeito é denominado *sinerese*. A contracção é devida à formação de pontes de hidrogénio entre dois átomos metálicos, M-O-M, ou ao movimento ou flexibilidade de cadeias o que permite que se estabeleçam novas ligações (Figura 3.6). O efeito de sinerese aumenta com a concentração de sílica e com a temperatura e diminui na presença de solventes orgânicos. Na presença de solvente pode ocorrer a formação de pontes de hidrogénio com o grupo silanol, o que inibe as reacções de condensação (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990).

O *coarsening* é um processo de dissoluções e reprecipitações causado pela diferença de solubilidades entre superfícies com diferentes raios de curvatura. É um processo influenciado pelos factores que afectam os processos de dissolução: temperatura, pH, concentração e tipo de solvente (Hench e Orefice, 1997; Brinker e Scherer, 1990).

Os vários tipos de transformações de fase que podem ocorrer durante o envelhecimento são: separação da fase líquida da fase sólida (sinerese) ou separação de duas fases líquidas.

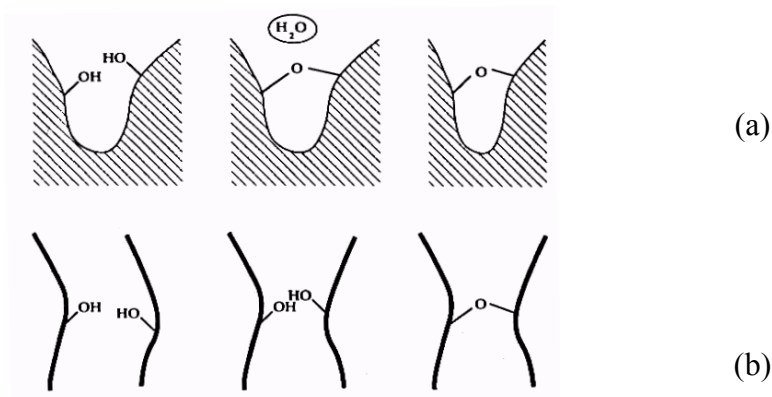


Figura 3.6. (a) Condensação entre grupos OH vizinhos, (b) Movimento de cadeias permite formação de novas ligações. (Brinker e Scherer, 1990b)

O processo de **secagem** é em teoria dividido em três estágios:

- No primeiro estágio a velocidade de evaporação do solvente é em geral constante, sendo por isso denominado CRP (constant rate period). Nesta fase a diminuição de volume é igual ao volume de líquido perdido por evaporação e termina quando se atinge o máximo de contracção do gel (Brinker e Scherer, 1990).

No entanto, para sistemas catalisados em meio ácido, o primeiro estágio não é um processo a velocidade constante. Este facto deve-se à alteração da composição da fase líquida (geralmente composta por mais que um solvente, com diferentes pontos de ebulição) e sobretudo ao tamanho de poros de materiais preparados a valores de pH baixos: a pH ácido as reacções de hidrólise são favorecidas em relação às reacções de condensação originando materiais menos ramificados e por isso menos porosos ou com tamanhos de poro muito pequenos (<20nm), que dificultam a evaporação do solvente.

- O segundo estágio corresponde à migração do solvente que ainda permanece nalguns poros para a superfície do material, onde ocorre a evaporação.

- O último estágio corresponde à libertação dos últimos vapores, ainda com ligeira perda de massa até se atingir o equilíbrio (Hench e Orefice, 1997).

Como já foi referido, é geralmente no processo de secagem que ocorre a contracção do gel devido à remoção de água e solvente que se encontravam na estrutura. A consequente condensação de grupos OH e degradação térmica de grupos OR que não reagiram também contribuem para esse efeito (Hench e Orefice, 1997; Fardad *et al.*, 1995).

A utilização de alcóxidos modificados com grupos orgânicos (ex:metiltrietoxisilano) tem vindo a ser estudada (Gallardo *et al.*, 2000; Alié, 2002), uma vez que se verificou que

estes originam estruturas menos sujeitas a efeitos de contracção. Os grupos orgânicos estão ligados covalentemente ao átomo de silício (ligação não hidrolisável), o que implica uma diminuição no grau de reticulação e um consequente aumento da plasticidade do material, pelo que durante a secagem a densificação é favorecida (com um aumento da hidrofobicidade da superfície) (Yano, 1998; Gallardo *et al.*, 2000).

O processo de **estabilização química e térmica** é extremamente importante devido à elevada concentração de grupos hidroxilo na superfície dos poros. A estabilização química remove os grupos hidroxilo que ainda se encontram à superfície. O tratamento térmico permite a redução da área superficial para que o material não sofra posteriormente alterações reversíveis na sua estrutura.

A desidratação do material envolve a remoção de água adsorvida e a remoção dos grupos hidroxilo quimicamente ligados. As características de hidratação/desidratação do sistema sílica gel/água são conhecidas: a partir dos 170°C a água adsorvida é eliminada e ocorre condensação dos grupos Si-OH; aos 400°C é iniciado o processo de decomposição (irreversível) dos resíduos orgânicos e ocorre também alguma desidratação; e finalmente, acima dos 850°C a remoção dos grupos hidroxilo é completa. A desidratação completa da sílica gel é importante porque, ao eliminar os grupos hidroxilo que existiam na superfície, torna a sílica hidrofóbica e portanto mais estável à humidade (Hench e Orefice, 1997).

A **densificação** é o último estágio num processo sol-gel e corresponde a um tratamento térmico entre 1000-1700°C, passando o material na forma de gel para um material vítreo ou cerâmico. A sílica gel preparada em meio ácido tem áreas superficiais maiores e contém mais água do que a preparada em meio alcalino iniciando o seu processo de densificação mais cedo (aos 200°C) (Hench e Orefice, 1997).

3.3 FORMAÇÃO DE FILMES POR MÉTODOS SOL-GEL

A formação de filmes (ou revestimentos) à superfície de outros materiais tem a intenção de melhorar ou alterar as propriedades finais do híbrido. Foram já realizados vários estudos, com matrizes orgânicas diferentes, com o objectivo de aumentar a estabilidade química (Mutter *et al.*, 1998; McDonagh *et al.*, 1996), mecânica e/ou térmica

(Primeau *et al.*, 1997), de melhorar propriedades de superfície (Oh *et al.*, 1998), entre outras.

O processo sol-gel é um método conveniente para preparação de películas de óxidos a partir de alcóxidos de metal pois tem a vantagem de ser potencialmente mais económico que os métodos tradicionais (não necessita de equipamentos dispendiosos) e, sobretudo, permite controlar a microestrutura: volume poroso, tamanho de poro e área superficial.

A deposição do filme pode ser realizada mergulhando o material a ser coberto numa solução contendo espécies já ramificadas – revestimento por imersão (DC- *dip coating*), ou depositando essas mesmas espécies no material de base que é depois espalhado de uma forma uniforme com movimentos rotacionais – revestimento por centrifugação (SC- *spin coating*). O DC pode ser realizado em sistema descontínuo ou contínuo, tal como se representa nas Figura 3.7 e Figura 3.8, respectivamente.

O processo descontínuo compreende cinco etapas: inicialmente o suporte é imerso numa solução contendo espécies já ramificadas dando início à deposição do filme. Quando o suporte é retirado ocorre a drenagem do líquido e evaporação. A utilização de solventes voláteis implica que o processo de evaporação seja simultâneo com os restantes estágios (Brinker e Scherer, 1990).

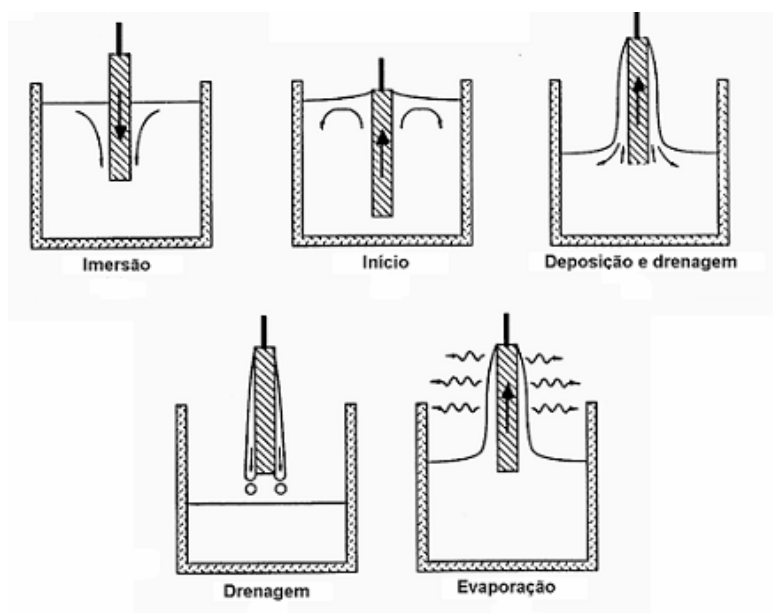


Figura 3.7. Etapas de um processo descontínuo de revestimento por imersão (Brinker e Scherer, 1990).

O processo em contínuo é mais simples que o anterior uma vez que o principal estágio é o de imersão do suporte e os estágios em que se dá o início da deposição e depois a drenagem não têm tanta influência no filme formado.

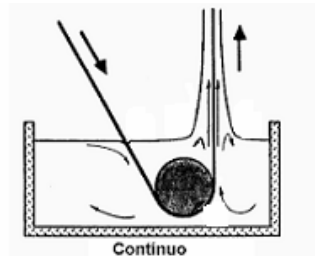


Figura 3.8. Etapas de um processo contínuo de revestimento por imersão (Brinker e Scherer, 1990).

No processo de revestimento por centrifugação (Figura 3.9) podem distinguir-se quatro etapas: inicialmente é feita a deposição da solução contendo espécies já ramificadas num suporte e posteriormente, por centrifugação, o líquido flui radialmente devido à força centrífuga (*spin-up*). No estágio seguinte (*spin-off*) o excesso de líquido é encaminhado para o perímetro e sai obtendo-se filmes com espessura bastante uniforme. O processo de evaporação acompanha novamente os vários estágios (Brinker e Scherer, 1990; Fidalgo e Ilharco, 2003a).

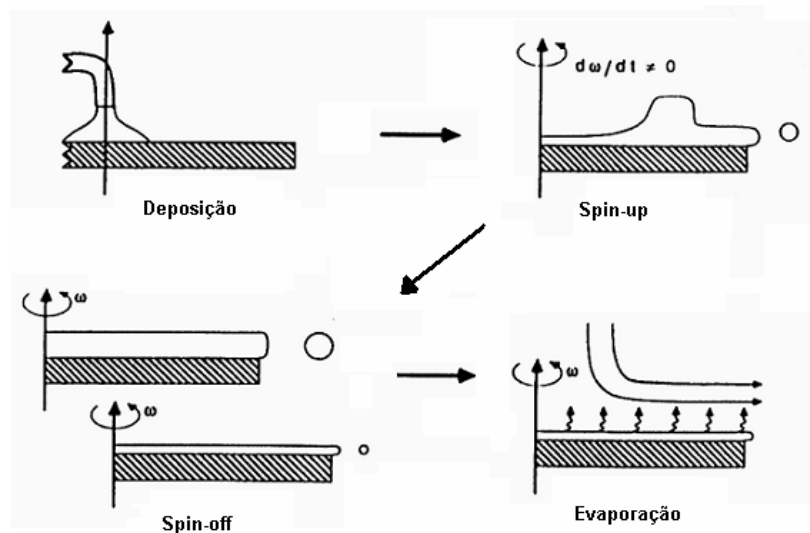


Figura 3.9. Estágios de um processo de *Spin Coating* (Brinker e Scherer, 1990).

A microestrutura do filme depende do grau de polimerização e ramificação das espécies em solução, imediatamente antes do contacto, e das velocidades relativas de evaporação e condensação durante a formação do filme. Por sua vez, o processo de evaporação influencia as reacções de condensação que são responsáveis pelas propriedades mecânicas, por aumentarem a resistência à compactação (Brinker e Scherer, 1990; McDonagh *et al.*, 1996; Fidalgo e Ilharco, 2003a).

Durante a formação do filme a velocidade de condensação pode ser controlada por ajuste do pH: a diminuição do pH diminui a velocidade das reacções de condensação diminuindo a porosidade. Foi verificado que a secagem lenta de polímeros muito ramificados depositados a pH 3.5, onde as velocidades de condensação são elevadas, resulta num aumento da porosidade (Brinker e Scherer, 1990). As reacções de condensação são ainda favorecidas com a maximização da extensão das reacções de hidrólise anteriores porque minimizam a quantidade de grupos OR que não reagiram (Fardad *et al.*, 1995).

Foram realizados estudos comparativos para avaliar diferenças na porosidade de filmes e géis preparados em meio ácido, com o mesmo tipo de precursores. Foi observado que o gel apresenta microporosidade (diâmetro de poro <2.0 nm) enquanto que o filme não apresenta porosidade. Esta porosidade é atribuída à secagem lenta (1 mês) comparada com a secagem rápida do filme (alguns segundos). A secagem lenta permite que as reacções de condensação se continuem a dar aumentando a rigidez e, conseqüentemente, a porosidade porque evita a contracção do material (Brinker e Scherer, 1990; Rubio *et al.*, 1997; Fardad *et al.*, 1995).

4 MATERIAIS HÍBRIDOS DE MATRIZ CELULÓSICA PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel tem sido utilizado para preparação de materiais híbridos diferentes com composições e objectivos de aplicação muito diversos. No entanto, na literatura não há referência à síntese de materiais híbridos orgânico/inorgânico com base em pastas kraft de *Eucalyptus globulus* pelo método sol-gel, existindo apenas alguns estudos de preparação de materiais com base em derivados da celulose, nomeadamente hidroxipropilcelulose (Yano, 1994; Yano e Kodomari, 1996) e acetato de celulose (Shojaie *et al.*, 1995; Zoppi e Gonçalves, 2002), um trabalho sobre a formação de filmes a partir de alcóxissilanos em madeira (Tshabalala *et al.*, 2003) e um sobre a modificação de pastas sulfito (Telysheva *et al.*, 1999).

A formação de filmes à superfície da madeira foi testada por Tshabalala *et al.* (2003) com o objectivo de diminuir o carácter hidrofílico do material inicial. Os filmes são constituídos por polisiloxanos hidrofóbicos preparados a partir do metiltrimetoxissilano e do hexadeciltrimetoxissilano por processos sol-gel. Com o mesmo objectivo Telysheva *et al.* (1999) sintetizaram materiais híbridos pasta sulfito/sílica tendo verificado que para além da diminuição de adsorção de água os materiais apresentam uma resistência mecânica superior à da pasta inicial.

O acetato de celulose foi modificado com isopropóxido de titânio (Kelley *et al.*, 2002), para produção de membranas com estabilidades química e mecânica melhoradas, e com isopropóxido de alumínio com posterior modificação através da reacção com precursores do tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{L}$, com $\text{L}=\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, etc. (Lazarin e Gushikem, 2002) conferindo ao material final uma estabilidade química interessante para ensaios de adsorção. Os materiais híbridos preparados com derivados da celulose com formação de sílica a partir do TEOS por processos sol-gel estão resumidos a seguir.

Em 1994 Shoichiro Yano preparou materiais do tipo hidroxipropilcelulose (HPC)/sílica pelo método sol-gel, a partir do TEOS. O polímero orgânico com um grau de substituição (GS) de 2.5 foi dissolvido em etanol juntamente com o alcóxido de silício, HCl e H₂O (H₂O/TEOS=4mol/mol e HCl/TEOS=0.2mol/mol); a mistura permaneceu numa caixa de Petri durante 1 semana, para permitir a hidrólise e policondensação do TEOS bem como a evaporação do solvente; finalmente secou-se o material transparente obtido durante 1 semana a 60°C. Compararam-se as propriedades mecânicas (resistência à tracção e alongação na fractura) dos materiais HPC/sílica com as propriedades de misturas de HPC e microesferas de vidro tendo-se confirmado que a interacção entre a fase orgânica e a inorgânica confere ao material híbrido um aumento da resistência à tracção. A alongação na fractura diminui fortemente com o aumento da quantidade de TEOS no material híbrido. No entanto para quantidades de TEOS superiores a 60 % (m/m) os materiais tornaram-se quebradiços não sendo possível formar filmes (Yano, 1994). As isotérmicas de adsorção de água a 30°C permitiram concluir que os materiais híbridos mantêm a natureza hidrofílica do polímero (HPC) (Yano e Kodomari, 1996).

Shojaie *et al.* (1995) prepararam e caracterizaram uma série de filmes de híbridos de acetato de celulose (AC) e sílica preparada *in situ* pelo método sol-gel, usando TEOS como precursor químico. Usaram AC com um grau de substituição (GS) de 2.45 e AC modificado com 3-isocianatopropil-trietoxisilano, ACG, com diferentes graus de substituição. A modificação de AC é realizada em THF, com agitação vigorosa sob atmosfera de azoto, na presença de um catalizador homogéneo (6h a 60°C). A síntese dos materiais híbridos é realizada em acetona com catálise ácida (TEOS/HCl 30-144; H₂O/TEOS 2-10). A mistura reagiu durante 8min sendo depois desgaseificada e depositada em fita de teflon. O filme formado foi mantido num ambiente saturado em acetona durante 2h e após completa evaporação do solvente foi colocado sob vácuo, a 50°C, durante 24h. A caracterização por ²⁹Si RMN permitiu concluir que, nas condições de reacção, a hidrólise e/ou policondensação não foram completas. As propriedades mecânicas e a resistência a solventes orgânicos (acetona) dos materiais híbridos são superiores às do acetato de celulose.

Zoppi e Gonçalves (2002) estudaram a formação de membranas com acetato de celulose. Para aumentar a resistência mecânica, a resistência a solventes orgânicos e evitar a colmatação biológica (*biofouling*) das membranas prepararam híbridos AC/sílica pelo método sol-gel. O AC (39.8% de grupos acetilo) foi dissolvido em THF e o TEOS foi adicionado com agitação à temperatura de 50°C. A razão $H_2O/TEOS = 2$ e utilizou-se HCl como catalizador. A mistura permaneceu em agitação durante 8h a 50°C e foi depois transferida para uma caixa de Petri. Ao fim de 16h a caixa foi aberta para evaporação do solvente e os filmes foram secos sob vácuo durante 1 semana.

Em resumo, os únicos trabalhos publicados na preparação de materiais híbridos com base em derivados de celulose pelo método sol-gel descrevem a utilização de hidroxipropilcelulose ou acetato de celulose como matriz orgânica, usando, em geral, como precursor químico para síntese da fase inorgânica o TEOS e como catalizador o HCl. As condições reacionais são distintas consoante o objectivo de preparação do material e estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições reacionais usadas na preparação de híbridos com base em derivados da celulose.

<i>Autores</i>	<i>Material híbrido e precursores</i>	<i>Condições reacionais e propriedades dos materiais</i>
Yano, 1994	(HPC)/sílica <u>Precursores:</u> HPC (GS=2.5) TEOS	HPC + álcool etílico + H_2O + HCl + TEOS $H_2O/TEOS=4mol/mol$ $HCl/TEOS=0.2mol/mol$ TEOS entre 20-60 % (m/m) 7dias à temperatura ambiente + 7dias a 60°C. - Aumento da resistência à tracção. - Diminuição da elongação na fractura com aumento da quantidade de TEOS.
Shojaie <i>et al.</i> , 1995	AC/sílica <u>Precursores:</u> AC (GS=2.45) e ACG TEOS	<u>Preparação de ACG:</u> 0.226mol de AC em 570g de tetrahidrofurano + 0.0006mol catalisador + 0.022mol 3-isocianatopropil-trietoxisilano + 6h com agitação vigorosa a 60°C sob atmosfera de azoto + seco sob vácuo durante 24h . <u>Preparação dos híbridos:</u> Matriz orgânica + acetona + H_2O + HCl + TEOS

		<p>TEOS/HCl = 30-144 e H₂O/TEOS = 2-10 8 min de reacção e degaseificação e deposição em fita de teflon (2h) + seco sob vácuo durante 24h a 50°C.</p> <p>- Hidrólise e/ou policondensação não foram completas. - Propriedades mecânicas melhoradas.</p>
Zoppi e Gonçalves, 2002	<p>AC/sílica</p> <p><u>Precursores:</u></p> <p>AC (39.8% de grupos acetilo) TEOS</p>	<p>AC + THF + H₂O + HCl + TEOS AC + THF 5% (m/m) H₂O/TEOS = 2 8 h de reacção a 50°C + 16h para evaporar solvente + seco sob vácuo durante 1 semana.</p> <p>- Filmes rígidos. - Estabilidade térmica e biodegradabilidade idênticas à inicial.</p>

5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA MATÉRIA-PRIMA

A caracterização física, química e morfológica da matéria-prima (MP) foi realizada segundo as normas aplicáveis ou segundo as referências bibliográficas indicadas em cada caso. A caracterização química, física e morfológica baseou-se nas seguintes técnicas: microscopia óptica, electrónica de varrimento (SEM) e de força atómica (AFM), determinação da percentagem e composição química de cinzas, difracção de raios-X, determinação de parâmetros biométricos, WRV (water retention value), viscosidade, teor de lenhina pelo método de dissolução em cadoxeno ou por determinação do índice Kappa (IK), identificação e quantificação de polissacarídeos e teor de grupos carboxílo. Apresentam-se aqui as linhas gerais dos vários métodos.

5.1 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade foi determinado para todas as matérias-primas e materiais compósitos segundo a Norma ISO 638-1978. O método baseia-se no registo da variação gravimétrica de uma amostra ($1\text{g} \pm 0.001\text{g}$) antes e após secagem durante 2h numa estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, com repetição do procedimento até peso constante.

5.2 ANÁLISE DE IMAGEM (SEM, MICROSCOPIA ÓPTICA E AFM)

A análise de imagem por SEM foi realizada num microscópio electrónico FEG-SEM Hitachi S4100 que opera com aceleração 25kV. As amostras, no estado sólido, foram coladas com cola de carbono a um suporte metálico, e cobertas com um filme de carbono, antes de serem analisadas.

A análise de imagem por microscopia óptica foi realizada num microscópio óptico Olympus BX51 com uma máquina digital Olympus C-4040zoom, 4.1 Megapixel, acoplada. As imagens foram adquiridas com luz reflectida (em campo escuro, luz não polarizada) e luz transmitida, com filtro de luz de dia, com ampliação de 20 vezes+ampliação das lentes situadas entre a câmara digital e a ocular.

Foi ainda utilizada a Microscopia de Força Atómica. AFM, para identificação das partículas de sílica por comparação das imagens obtidas para as matérias-primas e para os respectivos materiais híbridos.

O microscópio de força atómica é composto por uma sonda colocada num cantilever flexível que varre a superfície da amostra e que mede as forças de repulsão e de atracção entre a sonda e a amostra permitindo a obtenção de imagens de resolução atómica.

A obtenção das imagens foi realizada num equipamento Atomic Force Microscope SPM MultiMode (Digital Instruments) com dois modos operatórios: Contact Mode e Tapping Mode. No primeiro, a sonda varre a superfície da amostra estando sempre em contacto com esta, e no Tapping Mode, a sonda que varre a superfície da amostra está presa num cantilever oscilante.

5.3 TEOR E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CINZAS

O teor de cinzas (Norma T 211 om – 93) foi determinado por calcinação a 525°C. Inicialmente colocam-se os cadinhos cerâmicos numa mufla a 525°C para calcinar possíveis impurezas e para evaporar água dos poros do cadinho durante 1h ao fim da qual são arrefecidos num excicador durante 15min. Em seguida, pesa-se 1g (± 0.0001 g) de amostra nos cadinhos, que são colocados na mufla a 525°C durante 4-5h. Finalmente, os cadinhos são retirados da mufla, arrefecem durante 15 min num excicador, e são pesados numa balança analítica até peso constante.

As cinzas resultantes foram analisadas por ICP-AES (inducted coupled plasma-atomic emission spectrometry) num equipamento Jobin Yvon, JY70 plus, para identificar e quantificar a fracção inorgânica das amostras.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difracção de raios-X foi realizada com o objectivo de determinar o grau de cristalinidade das matérias-primas. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha num difractómetro Philipps X'pert MPD com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{nm}$), com velocidade de varrimento de $0.05^\circ/\text{scan}$ e 2θ na gama $2\text{-}40^\circ$. O grau de cristalinidade foi determinado segundo as Equação 5.1 e Equação 5.2 (Ioelovich e Veveris, 1987):

$$\chi_0 = \frac{I_{002} + I_{101+101^-}}{I_{\text{total}}} \cdot 100$$

Equação 5.1. Cálculo do grau de cristalinidade.

$$\chi = \chi_0 \cdot \left[1 + K \cdot (w^{-1} - 1) \right]$$

Equação 5.2. Cálculo do grau de cristalinidade corrigido para 100% de polissacarídeos.

onde χ_0 é o grau de cristalinidade, χ é o grau de cristalinidade corrigido para 100% de polissacarídeos, K é uma constante ($=0.3$), w é a percentagem de glucose e I_{total} é a soma de I_{amorfo} , I_{002} e $I_{101+101^-}$. I_{amorfo} , I_{002} e $I_{101+101^-}$ correspondem às áreas identificadas no difractograma da Figura 5.1 e os índices 002 e 101+101 $^-$ correspondem aos planos da célula unitária indicados na Figura 2.8.

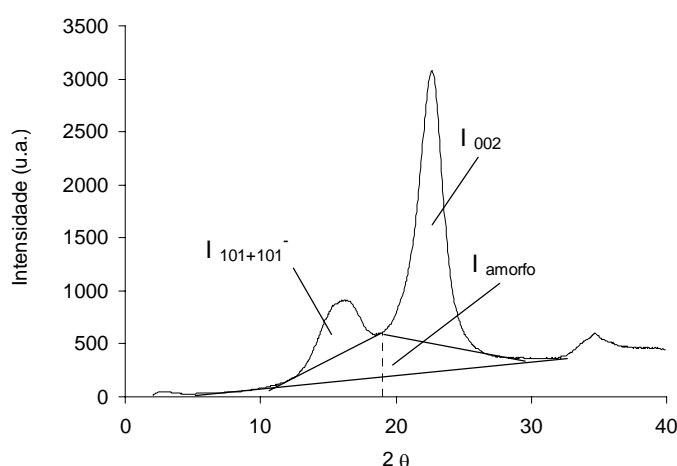


Figura 5.1. Identificação das áreas de I_{002} , $I_{101+101^-}$ no difractograma da celulose.

5.5 PARÂMETROS BIOMÉTRICOS

Os parâmetros biométricos foram determinados num FQA (Fiber Quality Analyzer) da OpTest Equipment Inc. Este equipamento permite, por análise de imagem aplicada a um processo de escoamento de fibras, determinar parâmetros como: o comprimento, o *coarseness* (ou massa linear) e os índices de *curl* (encurvamento) e *kink*.

O índice de *curl* é o parâmetro geralmente usado para definir o desvio à linearidade de uma fibra (ver Figura 5.2 e Equação 5.3) e o índice de *kink* (calculado pela Equação 5.4) define desvios abruptos a essa linearidade (Page *et al.*, 1985).

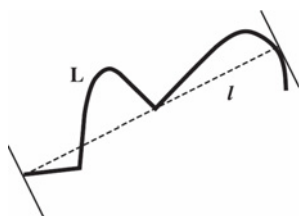


Figura 5.2. Encurvamento de uma fibra
(Page *et al.*, 1985).

$$I_{curl} = \frac{L}{l} - 1$$

Equação 5.3. Cálculo do índice *curl*.

$$I_{kink} = \frac{N_{(10^{\circ}-20^{\circ})} + 2N_{(21^{\circ}-45^{\circ})} + 3N_{(46^{\circ}-90^{\circ})} + 4N_{(91^{\circ}-180^{\circ})}}{L}$$

Equação 5.4. Cálculo do índice *kink*.

onde N_{x-y} representa o nº de cotovelos com ângulo compreendido entre x e y.

5.6 ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WRV)

O índice de retenção de água (WRV - Water Retention Value) foi medido segundo o procedimento do RAIZ IT-52/95 (de acordo com Jayme, 1958), e tem por objectivo avaliar a capacidade de retenção de água nas fibras (devido ao seu intumescimento). O procedimento consiste numa centrifugação (aceleração centrífuga relativa de aproximadamente 3000 G) de cerca de 2 gramas de pasta húmida durante 10 minutos ao

fim do qual se colocam as amostras de pasta centrifugadas a secar na estufa ($105 \pm 2^\circ\text{C}$) até peso constante. O índice de retenção de água é determinado segundo a Equação 5.5:

$$\text{WRV} = \frac{\text{massa amostra centrifugada} - \text{massa amostra seca}}{\text{massa amostra seca}} \times 100$$

Equação 5.5. Cálculo do *water retention value*.

5.7 VISCOSIDADE INTRÍNSECA E GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

O método para determinação da viscosidade (ISO 5351-1:1981) baseia-se na comparação dos tempos de escoamento, a 25°C , de um volume de solução diluída de pasta, com o tempo de escoamento do solvente diluído, utilizando para tal um viscosímetro de tubo capilar.

Inicialmente pesam-se cerca de 0.20g de pasta ($\pm 0.001\text{g}$) num frasco (3 réplicas) e adicionam-se 25.00ml de água destilada e fios de cobre. Após agitar durante cerca de 40min (para desintegração total da amostra), adicionam-se 25.00ml de solução de CED (Cuprietilenodiamina) 1.0mol/l, para dissolução dos polissacarídeos. Em seguida, adiciona-se uma solução CED 0.5mol/l até perfazer o volume do frasco e expelir o ar anotando-se o volume rigoroso adicionado. A mistura fica a agitar durante $\sim 30\text{min}$ após o que se mede o tempo de escoamento de 1 ml, num viscosímetro, repetindo a leitura 3X para cada réplica (máx. ± 0.5 segundos).

O cálculo da viscosidade é feito segundo a Equação 5.6:

$$\eta_{\text{rel}} = h \cdot t_n$$

Equação 5.6. Cálculo da viscosidade relativa.

onde η_{rel} é a viscosidade relativa, h é a constante do viscosímetro, t_n é o tempo de escoamento da amostra em segundos, C é a concentração da solução de amostra em g/ml

(calculada a partir da massa de amostra e da humidade), e η é a viscosidade intrínseca em ml/g determinada pela relação $\eta_{rel} \rightarrow \eta^* C$ (consultar Tabela 1 da referida Norma).

A partir da Norma indicada é ainda possível calcular o grau de polimerização das amostras segundo a Equação 5.7 (equação Mark-Houwink):

$$[\eta] = Q' \cdot DP^a$$

Equação 5.7. Cálculo do grau de polimerização.

onde \underline{DP} é o grau de polimerização e $\underline{Q'}$ e \underline{a} são constantes com os valores:

	Q'	a
DP<950	0.42	1
DP>950	2.28	0.76

5.8 TEOR DE LENHINA

O teor de lenhina foi estimado pela determinação do Índice Kappa, IK (Norma T236 cm-85) no caso das pastas cruas, e pelo método de dissolução em cadoxeno e determinação espectrofotométrica na região ultravioleta (Evtuguin *et al.*, 2002) no caso das pastas brancas e lamas do tratamento primário de efluentes.

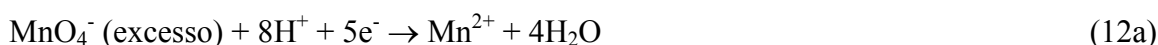
O Índice Kappa (Norma T236 cm-85) é definido como o volume (expresso em ml) de solução de Permanganato de Potássio 0.1N consumido na titulação de 1g de pasta absolutamente seca em condições bem definidas. Este método baseia-se na determinação, por titulação, da quantidade de $KMnO_4$ necessário para oxidar toda a lenhina presente na amostra. De salientar que toda a metodologia foi seguida em concordância com a Norma, embora as quantidades de pasta e de todas as soluções usadas tenham sido reduzidas para $\frac{1}{4}$.

Inicialmente pesam-se 2.0 ± 0.001 g de pasta seca num copo 500ml (3 réplicas + branco) à qual se adicionam 125ml de água destilada para desintegrar a pasta. Misturam-se

num copo de 100ml, 25.00ml de solução KMnO_4 0.1N e 25.00ml de solução H_2SO_4 4N. Adiciona-se a solução resultante ao copo com a amostra que deve estar sempre com agitação (reacção 11), e inicia-se a contagem de 10min de agitação.



Regista-se a temperatura e adicionam-se 5.0ml de solução KI 1.0N (reacção 12a e 12b).



Finalmente a mistura é titulada com solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2N (reacção 13a e 13b) com 2-3 gotas de solução de amido 2-3% como indicador.



O cálculo do Índice Kappa é feito segundo a Equação 5.8:

$$K = \frac{p \cdot f}{w} * [1 + 0.013 (25-T)]$$

Equação 5.8. Cálculo do valor de IK.

$$p = \frac{(b-a) \cdot N}{[\text{KMnO}_4]}$$

Equação 5.9. Cálculo do vol. de KMnO_4 consumido.

onde \underline{f} é um factor de correcção (consultar Tabela 1 da Norma), \underline{w} é a massa (g) de pasta a.s., \underline{T} é a temperatura (°C) média da reacção e \underline{p} é o volume (ml) de solução KMnO_4 consumido (calculado pela Equação 5.9) onde \underline{b} é o volume (ml) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na titulação do branco, \underline{a} é o volume (ml) de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela pasta e \underline{N} é a concentração (N) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

A % de lenhina (m/m) é determinada através do valor de IK sabendo que $\% \text{lenhina(m/m)} = K * 0.15$, para pastas Kraft de *Eucalyptus globulus* (Carvalho, 1999).

O Método de dissolução em cadoxeno e determinação espectrofotométrica U.V. é particularmente útil na determinação do teor de lenhina em pastas brancas (em que o índice Kappa dá uma medição errônea uma vez que a lenhina já foi parcialmente oxidada durante o branqueamento) e em amostras com pequenas quantidades de lenhina.

O procedimento (Evtuguin *et al.*, 2002) baseia-se na dissolução das amostras em soluções de cadoxeno e posterior quantificação por espectrofotometria U. V. do seu teor de lenhina.

Inicialmente pesam-se 30.0mg pasta e adicionam-se 15ml de solução de cadoxeno (óxido de cádmio em etilenodiamina) devendo a mistura permanecer durante 12h no frigorífico. Posteriormente, adicionam-se 15ml de água destilada e homogeneiza-se a solução. Em seguida, são realizadas medições espectrofotométricas na região 230-350nm onde as contribuições mais significativas são da lenhina residual (a 230 e 280nm) e do ácido hexenurónico, HexA (a 231 e 280nm) pelo que o teor de lenhina é calculado pela equação:

$$C_{Lig}, g / L = \frac{A_{280} \cdot \epsilon_{231}^{Hex} - A_{231} \cdot \epsilon_{280}^{Hex}}{\epsilon_{231}^{Hex} \cdot \epsilon_{280}^{Lig} - \epsilon_{231}^{Lig} \cdot \epsilon_{280}^{Hex}}$$

Equação 5.10. Cálculo da concentração de lenhina.

onde \underline{A} é a absorvância e $\underline{\epsilon}$ a absortividade. As absortividades a 231 e a 280nm para a lenhina e HexA foram determinadas a partir de soluções com compostos modelo cuja concentração foi determinada por outras técnicas descritas na literatura.

5.9 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

A análise de polissacarídeos consiste numa hidrólise ácida seguida de análise por GC (Pascoal Neto *et al.*, 1996). Pesam-se 10mg rigorosamente e colocam-se num tubo tipo Schott. A hidrólise ácida das amostras é promovida com a adição de 400µl de H₂SO₄ 72% (que incuba por três horas à temperatura ambiente) e em seguida com 4.4ml de água

destilada (que incuba a 100°C por 2.5h). Posteriormente, arrefece-se em gelo, e adicionam-se 200µl de 2-desoxiglucose como padrão interno. A 1ml de hidrolisado adicionam-se (mantendo os tubos no gelo): 0.2ml NH₃ 25% e 0.1ml NH₃ 3M contendo 150mg/ml de NaBH₄ para redução (do grupo aldeído no caso de cadeia aberta). Esta mistura incuba 1h a 30°C e é novamente arrefecida em gelo. Em seguida adicionam-se 2*50µl de ácido acético glacial (para decomposição do excesso de NaBH₄) com os tubos mergulhados em gelo. Retiram-se 0.3ml da solução do tubo e adicionam-se 0.45ml de 1-metilimidazola e 3ml de anidrido acético para acetilação dos grupos hidroxilo. A mistura é incubada a 30°C durante 30min e posteriormente arrefecida em gelo. Finalmente são adicionados 4.5ml de água destilada (excesso de água para destruir anidrido acético) e 3ml de diclorometano (extração dos acetatos de alditol). Coloca-se a mistura no agitador vortex e é de seguida centrifugada. A camada aquosa superior é aspirada e repete-se o procedimento de lavagem primeiro com 3ml de água destilada e 2ml de diclorometano e depois com apenas 3ml de água destilada (3 vezes). Após a remoção da última camada aquosa, o diclorometano é evaporado, e adiciona-se 1ml de acetona (repetir adição e evaporação de acetona). A identificação e quantificação dos açúcares é realizada por cromatografia gasosa (coluna DB 225 (30m), temperatura do detector 250°C, temperatura do injector 225°C, temperatura da coluna 220°C).

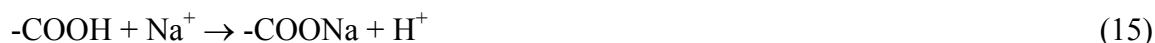
5.10 TEOR DE GRUPOS CARBOXÍLO

Os grupos carboxílicos, -COOH, são grupos ácidos que estão presentes nas cadeias de celulose devido a reacções de oxidação durante o processo de cozimento e branqueamento, e em parte nas hemiceluloses.

Para determinar o teor de grupos carboxílo (Norma T237 om-93) inicialmente pesam-se 2.5g ± 0.1 com precisão 0.001g de pasta (desintegrada) para um erlenmeyer de 500ml, em duplicado. Adicionam-se 250ml de solução HCl 0.1M durante 2h para assegurar que todos os grupos carboxílo presentes se encontram na forma protonada (reacção 14; M-metal).



Em seguida a pasta é filtrada e lavada com água destilada (~ 2L) até que o pH do filtrado iguale o pH da água destilada. A pasta lavada é pesada e são adicionados 50ml de solução aquosa de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ (0.84g $\text{NaHCO}_3 + 5.85\text{g NaCl}$ em 1000ml de H_2O), ficando a agitar durante pelo menos 10h (reacção 15).



Filtra-se a pasta sob vácuo recolhendo o filtrado num kitasato absolutamente seco. São recolhidas duas alíquotas de filtrado, de 20ml para 2 erlenmeyers de 100ml, e pipetam-se 20ml de solução de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ para um 3º erlenmeyer (branco). O Na^+ em solução é titulado com HCl 0.01M (reacção 16), usando Vermelho de metilo como indicador; a solução inicialmente amarela passará a rosa.



O teor de grupos carboxilo por 100g de pasta absolutamente seca (a.s.) é calculado pela Equação 5.11.

$$\text{meq} / 100 \text{ g a.s.} = \left[B - \left(A + A \cdot \frac{C}{50} \right) \right] \cdot N \cdot 2,5 \cdot \frac{100}{w}$$

Equação 5.11. Cálculo do teor de grupos carboxilo.

onde A é o volume de solução HCl 0.01M gasto na titulação da amostra, B é o volume de solução HCl 0.01M gasto na titulação do branco, C é a massa de água na pasta, 50 é o volume de solução $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ adicionado à pasta, N é a concentração da solução de HCl (titulante), e w é a massa de pasta absolutamente seca expressa em g.

6 SÍNTESE DE MATERIAIS COMPÓSITOS CELULOSE/SÍLICA

6.1 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

Como fonte de fibra celulósica usaram-se pastas crua (PC) e branca (PB), refinadas e não refinadas, e as lamas primárias (LP) resultantes do tratamento primário de efluentes, de uma indústria de pasta de papel kraft. Estas matérias-primas foram fornecidas pelo Instituto de Investigação RAIZ: as pastas crua (resultante do processo de cozimento) e branca (resultante do processo de branqueamento) foram recolhidas após lavagem e prensagem na instalação fabril, e foram posteriormente refinadas num refinador PFI no RAIZ.

As lamas primárias foram posteriormente lavadas para remoção de cinzas (ver 6.1.2) e utilizadas na síntese dos materiais híbridos.

Como precursor químico da fase inorgânica utilizou-se o TEOS (Tetraethoxysilan, CAS: 78-10-4, Aldrich, 98%) e como catalisador o HCl (ácido clorídrico, CAS: 7647-01-0, Riedel-de Haen, 37%) ou o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}.\text{aq}$, CAS: 12501-23-4, Fluka, p.a.). O solvente utilizado foi etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CAS: 64-17-5, Riedel-de Haen, p.a.).

6.1.1 *Condições de armazenamento das matérias-primas*

As matérias-primas foram adquiridas com uma consistência de 20-30% (o termo consistência representa a massa de matéria-prima por volume de solução líquida, em g/ml). Parte foi armazenada tal e qual numa câmara frigorífica a $\sim 5^\circ\text{C}$; a parte restante foi seca ao ar durante 15 dias e depois armazenada em sacos plásticos fechados e foram utilizadas nas reacções de síntese.

6.1.2 *Preparação de lamas primárias com baixo teor de cinzas*

Na perspectiva de redução do teor de cinzas presentes nas LP, fizeram-se vários ciclos de lavagem com diferentes soluções à temperatura ambiente. As lavagens foram realizadas em sistema descontínuo, com uma consistência de 1%, durante 24h, para cada solução. Foram testados os seguintes casos:

- 1 ciclo com água destilada
- 2 ciclos com água destilada
- 1 ciclo com água destilada seguida de lavagem com solução aquosa de NaOH 5%
- 1 ciclo com água destilada seguida de lavagem com solução aquosa de HCl 5%
- 1 ciclo com água destilada seguida de lavagem com solução aquosa de NaOH 5% e posteriormente com solução aquosa de HCl 5%
- 1 ciclo com solução aquosa de HCl 2%.

A eficiência foi avaliada com base na determinação da % de cinzas nas lamas lavadas, determinada por calcinação (segundo a Norma T 211 om – 93, ver secção 5.3).

6.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As fibras celulósicas foram inicialmente colocadas em suspensão em água (com consistência de 1%) durante 24h para promover o intumescimento da pasta e aumentar a acessibilidade, e foram posteriormente lavadas com duas porções de etanol para remoção da água. As fibras celulósicas foram depois adicionadas a uma mistura líquida preparada da seguinte forma: dissolveu-se um determinado volume de TEOS em etanol (EtOH) e uma massa específica de catalisador em água, misturando posteriormente as duas soluções (a miscibilidade do etanol em água evita a existência de separações de fase líquido-líquido). A mistura líquida permanece em agitação durante 60 segundos ao fim dos quais se adicionam as fibras celulósicas, no caso das reacções realizadas sem pré-hidrólise do alcóxido de silício, ou permanece em agitação por mais 24h com posterior adição das fibras. As reacções de síntese dos materiais híbridos decorreram em sistema fechado, com

temperatura e agitação mecânica controladas e no final da reacção o material foi filtrado num funil de buckner e seco numa estufa, inicialmente a 40°C (durante 24h) e depois a 100°C (durante 24h).

Numa 1ª fase foram realizadas experiências com 1g pasta seca ao ar/ 70ml de mistura líquida com o objectivo de otimizar as condições de reacção e de caracterizar quimicamente os materiais híbridos sintetizados. Para isso, foi desenvolvida uma metodologia que incluiu a variação das concentrações dos reagentes, da temperatura e a existência de uma pré-hidrólise do alcóxido de silício durante 24h, antes da adição da fibra de celulose (ver secção 6.3).

Numa 2ª fase, para obter uma quantidade de material suficiente para fazer provetes para avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais híbridos, realizaram-se ensaios com 80g pasta seca ao ar/ 4000ml nas condições reaccionais resultantes do processo de optimização da fase anterior. No final destas reacções o material foi colocado num formador como o exemplificado na Figura 6.1 (esquerda).

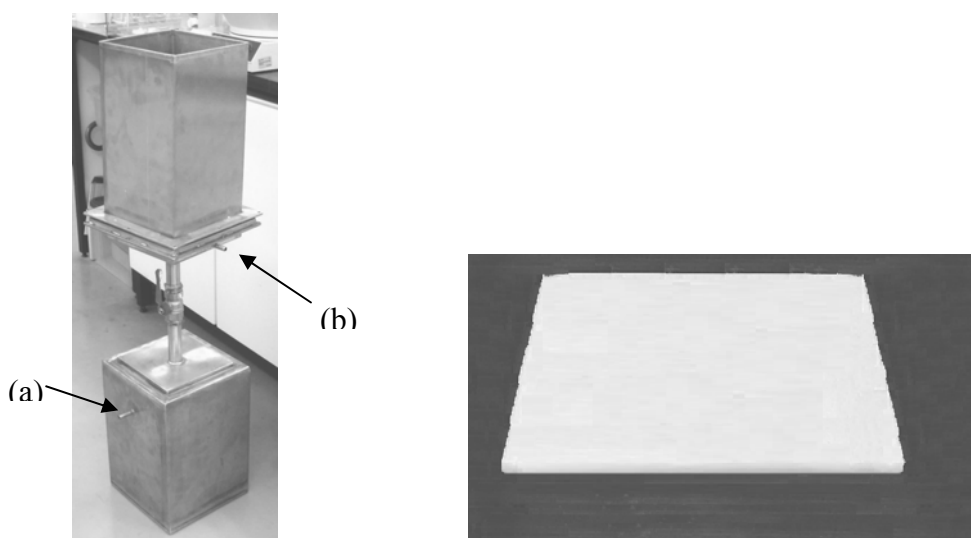


Figura 6.1. Formador, com indicação dos pontos de ligação ao sistema de vácuo ou admissão de ar comprimido (esquerda), e placa de material híbrido obtido (direita).

O formador permite a utilização do sistema de vácuo (a) ou de ar comprimido (b). Inicialmente as suspensões são colocadas na parte superior do formador com o sistema de ar comprimido a funcionar para que ocorra uma homogeneização da suspensão e da forma

como esta será depositada sob a tela que separa a parte superior e inferior do formador. Depois, o ar comprimido é desligado e simultaneamente liga-se o sistema de vácuo para que ocorra a sucção da mistura líquida. Em seguida é feita uma pré-prensagem manual e a parte superior do formador é retirada para que se possa remover a placa semi-formada.

No final, o material foi prensado a 140°C (esta temperatura foi escolhida com objectivo de garantir que todo o solvente evapora), com o perfil representado na Figura 6.2. Nos primeiros 2,5min o material pré-formado não é sujeito a uma pressão superior à pressão atmosférica; os pratos da prensa são apenas aproximados o máximo possível, e depois afastados alternadamente de 0,5 em 0,5min, para que o solvente vá evaporando. Entre os 2,5 e os 10min a carga é mantida a 50 KPa.

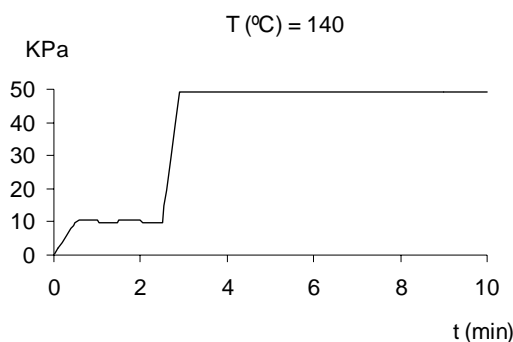


Figura 6.2. Perfil de prensagem: pressão aplicada em função do tempo.

A percentagem de sílica incorporada no material final foi a variável escolhida para acompanhar o processo de optimização e foi determinada por calcinação (segundo a Norma T 211 om – 93, ver secção 5.3).

Os materiais híbridos foram caracterizados, química e estruturalmente por RMN ^{29}Si e RMN ^{13}C no estado sólido, FTIR, TGA, DSC, difracção de raios-X e análise de imagem (SEM e AFM), seguindo os procedimentos descritos na secção 7.

6.3 PLANO DE OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Inicialmente testou-se o efeito de uma pré-hidrólise do precursor químico antes da adição das fibras celulósicas. Para esse efeito, para cada matéria-prima (e após a preparação das fibras celulósicas descrita na secção anterior), nas condições experimentais iniciais (baseadas em estudos anteriores desenvolvidos no laboratório; Portugal *et al.*, 2003) as reacções de síntese foram repetidas sem e com pré-hidrólise de 24h e o híbrido PBR/silica resultante de ambas as situações foi caracterizado como indicado na Figura 6.3.

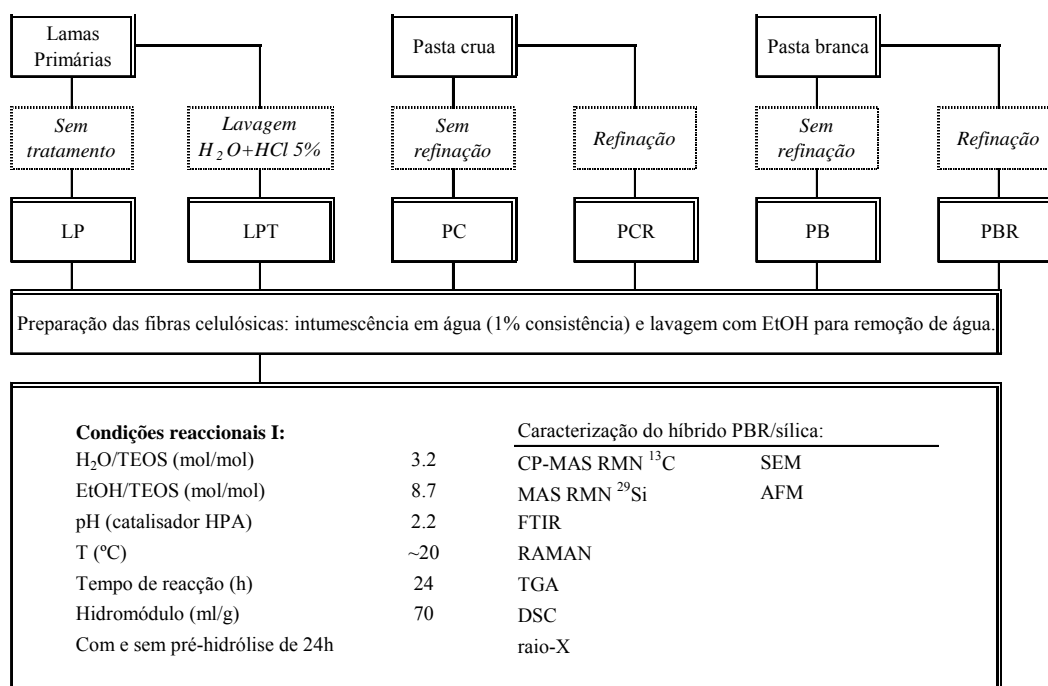


Figura 6.3. Condições experimentais usadas nas primeiras reacções de síntese.

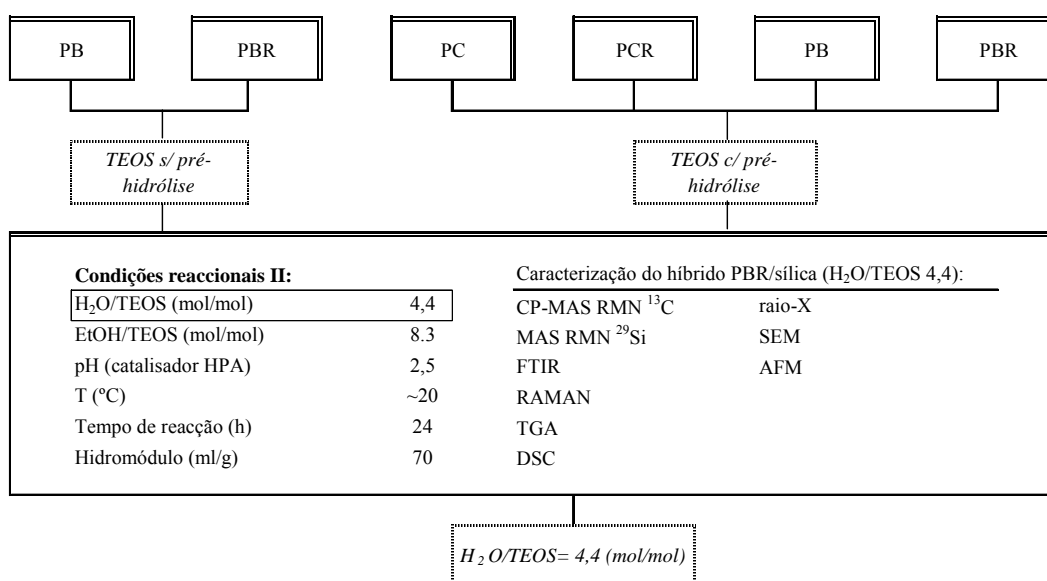
Para o melhor resultado (maior teor de sílica no material híbrido) para cada matéria-prima testou-se depois o efeito da composição TEOS+EtOH+H₂O+Catalisador por variação da quantidade de H₂O e da massa e tipo de catalisador, separadamente.

Primeiro, com o objectivo de aumentar a % de sílica incorporada no material híbrido, aumentou-se a razão molar H₂O/TEOS, *r*, para 4.4, por aumento do volume de água adicionado, mas ajustando o volume de etanol para manter o volume final, e mantendo as

quantidades de TEOS e catalisador; e posteriormente para as melhores condições para cada matéria-prima, alterou-se o tipo de catalisador bem como a massa do catalisador mais eficiente.

Para as melhores condições e para as matérias-primas mais promissoras, testou-se o efeito do hidromódulo (volume de líquido/massa sólida) e da temperatura. A diminuição do hidromódulo (de 70 para 50) por aumento da massa de matéria-prima (manteve-se o volume de mistura líquida constante para manter, de uma forma aproximada, o volume reaccional constante) tem a vantagem de permitir a preparação de uma quantidade superior de material com a mesma quantidade inicial de mistura líquida. Este facto suscitou a dúvida da possível deficiência ou excesso de TEOS, pelo que se realizaram adicionalmente alguns estudos nomeadamente com quantidades de TEOS mais baixas (25 e 50%) ou reutilizando a mistura líquida para reacções seguintes (perfazendo o volume de mistura líquida em cada reacção com solução fresca). O efeito da temperatura foi verificado repetindo, para cada matéria-prima seleccionada, a reacção com as condições que maximizavam o teor de sílica incorporado na matriz fibrosa, a 30 e a 40°C.

Estas condições estão resumidas no esquema da Figura 6.4.



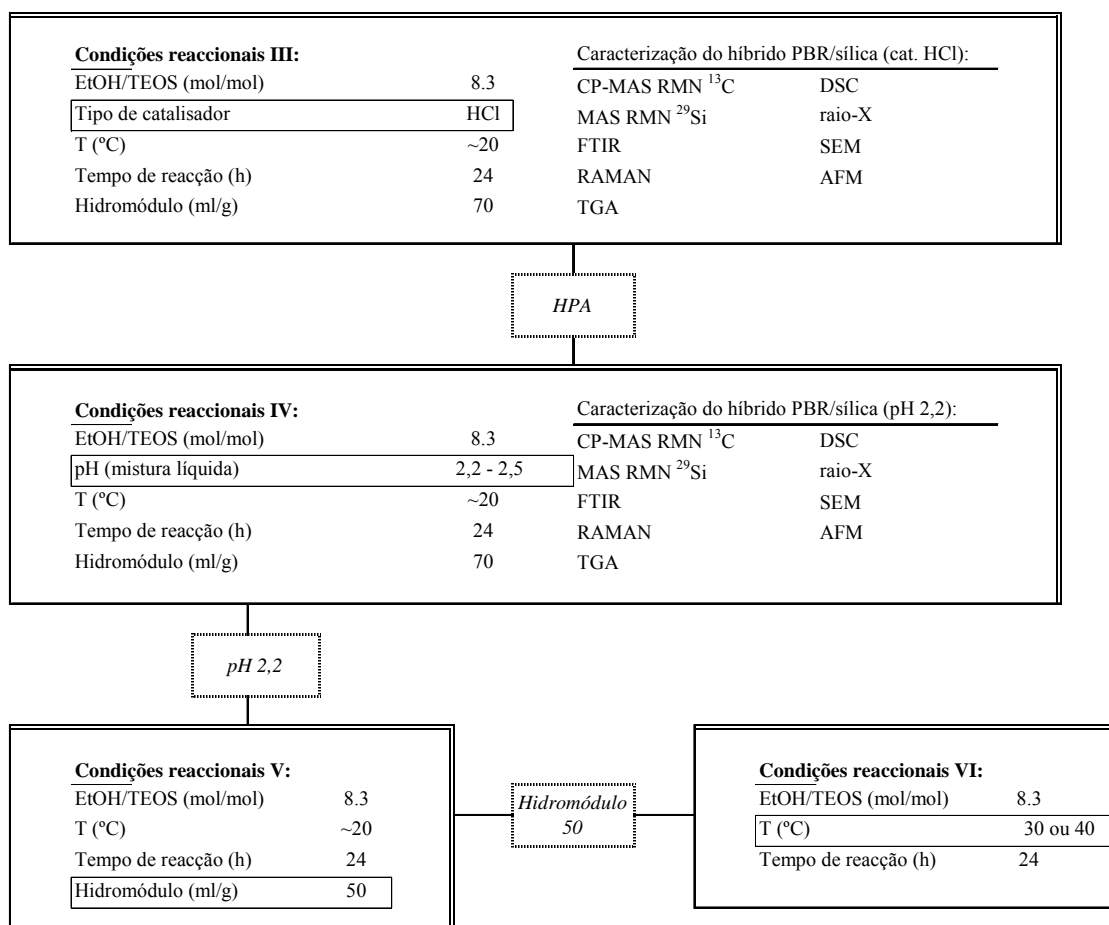


Figura 6.4. Condições experimentais usadas reacções de síntese durante o processo de optimização.

O processo de optimização foi antecedido de um ensaio para avaliar a repetibilidade do processo de síntese.

6.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE REPETIBILIDADE

Inicialmente, foram realizados alguns ensaios para avaliar a repetibilidade dos resultados das reacções de síntese. Essa avaliação baseou-se no teor de sílica, determinado por calcinação (segundo a Norma T 211 om – 93), de três materiais híbridos preparados em simultâneo, nas mesmas condições e com a mesma fonte de celulose, a pasta crua refinada.

Os resultados (Tabela 6.1) mostram uma incorporação de SiO₂ de 42.4% (m/m) com um desvio máximo de 1.3%. Considerou-se em função destes resultados que as %SiO₂ calculadas podem oscilar $\pm 2\%$.

Tabela 6.1. Ensaio de repetibilidade.

Pasta crua refinada Condições standard			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
% SiO ₂ (m/m)	42,9	41,3	43,5
Média	42,6		
Desvio	0,3	-1,3	0,9

7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos foram caracterizados, química e estruturalmente, através de técnicas de análise térmica (TGA e DSC), análise de imagem (SEM, AFM e microscopia óptica), difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e RAMAN, e espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si .

Posteriormente, as propriedades mecânicas (resistência à flexão), térmicas (condutividade térmica), e a estabilidade dimensional dos materiais foram ainda avaliadas.

7.1 ANÁLISE TÉRMICA (TGA, DSC)

A análise térmica consiste na medição de uma propriedade física (massa e energia no caso da TGA e DSC, respectivamente) de um material em função da temperatura. Foram utilizados dois métodos: TGA (Termogravimetric analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimetry) (Skoog *et al.*, 1998).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada num equipamento Shimadzu TGA-50 com uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{-}700^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de N_2 , usando 8-10 mg de amostra ($\pm 1\text{ }\mu\text{g}$).

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi realizada num equipamento Shimadzu DSC-50 com uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{-}500^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera N_2 . Pesaram-se 8-10mg de cada amostra ($\pm 1\text{ }\mu\text{g}$) que foram aquecidas até 500°C e depois arrefecidas de 500°C a 25°C com uma velocidade de arrefecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

7.2 ANÁLISE DE IMAGEM

A análise de imagem por microscopia óptica, electrónica de varrimento (SEM) e de força atómica (AFM) foram realizadas nas condições descritas para as matérias-primas (ver secção 5.2).

7.3 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

A difracção de raios-X foi realizada nas condições descritas para as matérias-primas (ver secção 5.4).

7.4 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS (FTIR, RAMAN, RMN)

Os espectros de infravermelho foram realizados num espectrómetro Mattson 7000 com Transformada de Fourier (FTIR), no modo transmitância, com uma resolução de frequência de 4cm^{-1} e 128 varrimentos. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilha com KBr.

Os espectros de FT-Raman foram obtidos num Bruker RFS/100, com uma resolução de 4cm^{-1} e 200 varrimentos.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido (^{29}Si RMN) foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 400. As amostras foram empacotadas num rotor de zircónio, seladas com cápsulas Kel-FTM a uma frequência de 5kHz. Foi usada a técnica Magic Angle Spinning (MAS). Os parâmetros de aquisição foram: Pulso de $4\mu\text{s}$, tempo de contacto de 8ms, intervalo entre pulsos 60s.

Os espectros de ^{13}C RMN no estado sólido (^{13}C RMN) foram obtidos a uma frequência de 7kHz. Foi usada a técnica Cross Polarized - Magic Angle Spinning (CP-MAS). Os parâmetros de aquisição foram: Pulso de $4\mu\text{s}$, tempo de contacto de 2ms, intervalo entre pulsos 4s.

7.5 ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas dos materiais híbridos foram avaliadas por ensaios de resistência à flexão, realizados num equipamento Lloyd LR 30K (Figura 7.1), com uma velocidade de 1N/seg (velocidade usual para provetes cerâmicos crus). Foi feito um ensaio de flexão para cada uma das quatro ou cinco réplicas de cada amostra, usando provetes com dimensões de 3x11cm, com uma espessura variável entre 0.3 e 0.5 cm.



Figura 7.1. Equipamento para ensaios de flexão.

7.6 ENSAIOS TÉRMICOS

A resistência térmica dos materiais híbridos celulose/sílica foi avaliada por medição da condutividade térmica num equipamento C-Matic Thermal Conductance Tester (Figura 7.2) a quatro temperaturas diferentes, na gama 40-180°C, segundo as Normas ASTM C-518-91 e ASTM E-1530-93.



Figura 7.2. Equipamento para medição da condutividade térmica.

7.7 ESTABILIDADE DIMENSIONAL

A estabilidade dimensional dos materiais híbridos foi avaliada segundo a Norma ASTM D 1037-93. Os provetes (2cmx3cmx0.4cm) foram imersos em água destilada numa proveta graduada, assegurando uma coluna de líquido 25ml acima do provete. Após 24h o provete é retirado da proveta, a água à superfície é removida com papel absorvente, e as dimensões do provete registadas. A pesagem antes (M_0) e após 24h (M_{24}) de imersão permite calcular a quantidade de água absorvida, segundo a Equação 7.1:

$$\% \text{água adsorvida} = \frac{M_{24} - M_0}{M_0} \cdot 100$$

Equação 7.1. Cálculo da % de água adsorvida.

8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA MATÉRIA-PRIMA

A caracterização de materiais híbridos celulose/sílica com base em diferentes fontes de celulose implica uma caracterização inicial da matéria-prima para posterior comparação. A caracterização química da matéria-prima (MP) foi feita segundo as Normas indicadas para cada determinação e incluiu: microscopia óptica, electrónica de varrimento (SEM) e de força atómica (AFM), determinação da percentagem e composição química de cinzas, difracção de raios-X, determinação de parâmetros biométricos, WRV, viscosidade, teor de lenhina pelo método de dissolução em cadoxeno ou por determinação do IK, identificação e quantificação de polissacarídeos e teor de grupos carboxílo.

8.1 ANÁLISE DE IMAGEM POR MICROSCOPIA ÓPTICA E SEM

A microscopia é uma técnica muito útil na análise morfológica das fibras de celulose pois permite analisar a superfície e macroestrutura das fibras. Este estudo é importante uma vez que se utilizam fontes de celulose distintas, que resultam de tratamentos químicos e/ou mecânicos diferentes, e porque a preparação dos materiais híbridos deverá ser muito dependente da área superficial disponível para interagir com a fase inorgânica.

As imagens obtidas por microscopia óptica (esquerda) e SEM (direita) para a PB e LP estão apresentadas nas Figura 8.1 e Figura 8.2, respectivamente.

As imagens de microscopia óptica e electrónica da PC e PB não apresentam diferenças ao nível da morfologia das fibras, não sendo também possível distinguir claramente as pastas com e sem refinação. As imagens obtidas para as LP comprovam a

presença de fibras celulósicas morfológicamente idênticas às pastas sendo no entanto detectada a presença de partículas escuras (imagem de microscópio óptico) que darão a coloração escura às lamas, e que nas imagens de SEM aparecem como agregados de partículas.

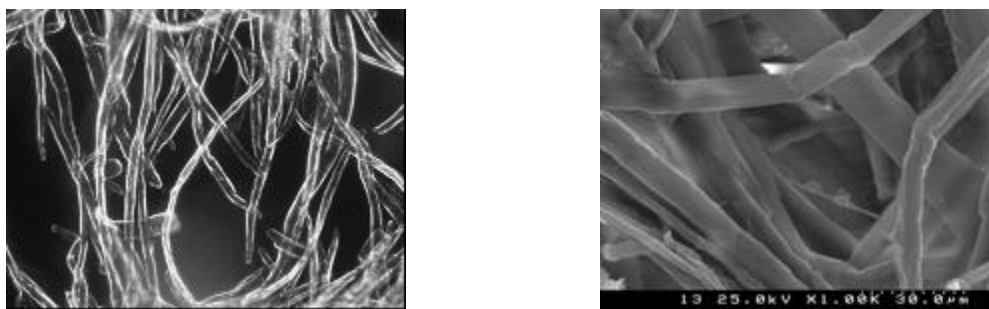


Figura 8.1. Imagens obtidas por microscopia óptica (esquerda) e SEM (direita) para a PB.

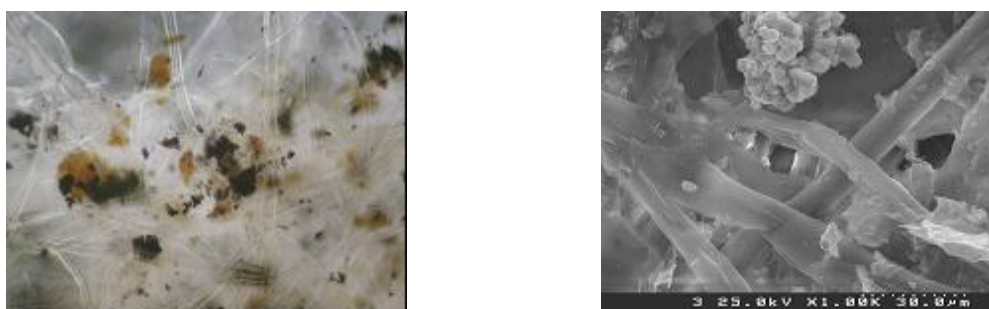


Figura 8.2. Imagens de microscopia óptica (esquerda) e SEM (direita) obtidas para as LP.

A análise de imagem não permitiu fazer uma análise biométrica das fibras, que foi posteriormente realizada num FQA (ver secção 8.5).

O teor e composição química das cinzas observadas nas LP e nas restantes matérias-primas foram posteriormente determinados para compreender a capacidade de reacção das lamas primárias, uma vez que parte das cinzas se concentram à superfície das fibras.

As imagens obtidas por AFM das matérias-primas (Figura 8.3 a Figura 8.6) permitem observar não só as fibras de celulose mas também as macro e microfibrilas que as constituem.

Na Figura 8.3 estão ilustradas as fibras de celulose com uma morfologia idêntica à observada nas imagens de SEM com diâmetros entre 10 e 20 μm , e com uma ampliação superior observam-se na Figura 8.4 as microfibrilas que constituem a fibra de celulose, com um diâmetro médio aproximado de 0,66 μm .

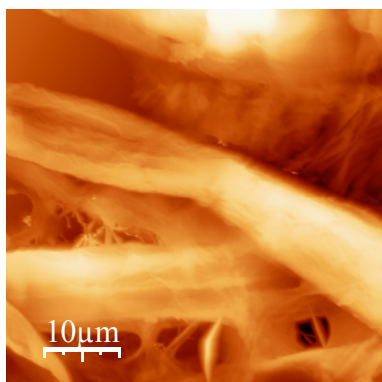


Figura 8.3. Imagem de AFM de fibras de celulose, obtida por Tapping Mode.

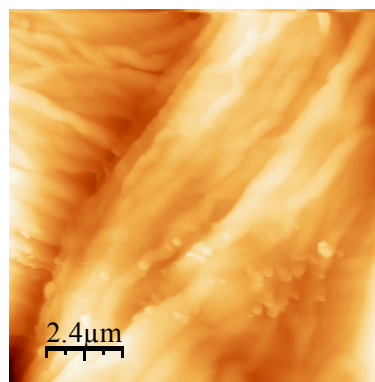


Figura 8.4. Imagem de AFM de microfibrilas, obtida por Tapping Mode.

Na Figura 8.5 está representada a estrutura tridimensional das microfibrilas e na Figura 8.6 das microfibrilas (com um diâmetro entre 0.02-0.04 μm).

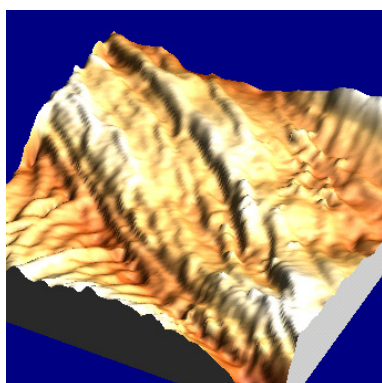


Figura 8.5. Estrutura tridimensional das microfibrilas.

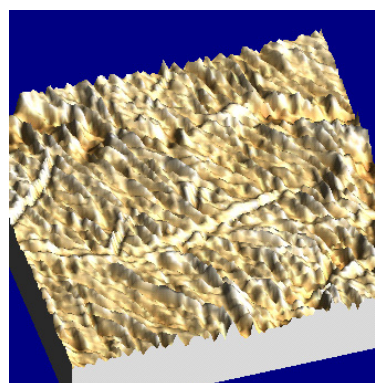


Figura 8.6. Estrutura tridimensional das microfibrilas.

8.2 TEOR E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CINZAS

A percentagem de cinzas (Tabela 8.1) foi determinada por calcinação segundo a Norma T 211 om – 93.

A PB tem um teor inferior de cinzas em relação às outras fontes de celulose por estar sujeita a etapas adicionais de lavagem e tratamentos ácidos e alcalinos alternados, como referido na secção 2.1.3.

O elevado teor em cinzas das LP resulta do processo de sedimentação que lhes dá origem, e implicou um manuseamento adicional com o objectivo de, diminuindo o teor em cinzas, aumentar a acessibilidade da sílica à celulose, (ver secção 8.3). No entanto, uma vez que só parte das cinzas se encontra à superfície das fibras, a reactividade das lamas primárias poderá não ser limitada pela presença desta fase inorgânica.

Tabela 8.1. Percentagem de cinzas das MP, em g cinzas/100g amostra a.s.

Amostra	% cinzas (g cinzas/100g amostra a.s.)
Lamas Primárias	18,18
Pasta crua	1,58
Pasta crua refinada	0,89
Pasta branca	0,34
Pasta branca refinada	0,41

A composição química das cinzas foi determinada por ICP-AES e os resultados estão resumidos na Figura 8.7. Observa-se que a PC contém quantidades de sódio superiores às outras MP (a PBR tem valores idênticos mas que deverão ser devidos à água utilizada no processo de refinação) o que se justifica pelos reagentes químicos usados no processo de cozimento que lhe dá origem.

As LP apresentam teores mais elevados de cálcio que se podem justificar pelo facto de ao tratamento de efluentes serem admitidas muitas correntes líquidas, nomeadamente, do processo de caustificação. A PB apresenta elevados teores de Fe, K e Mg, que dever-se-

ão essencialmente ao ataque químico, por parte dos reagentes de branqueamento, de tubagens e equipamento provocando um aumento destes compostos na pasta.

A refinação, regra geral, origina uma diminuição da concentração dos metais analisados, o que se justifica pela etapa de lavagem envolvida neste processo.

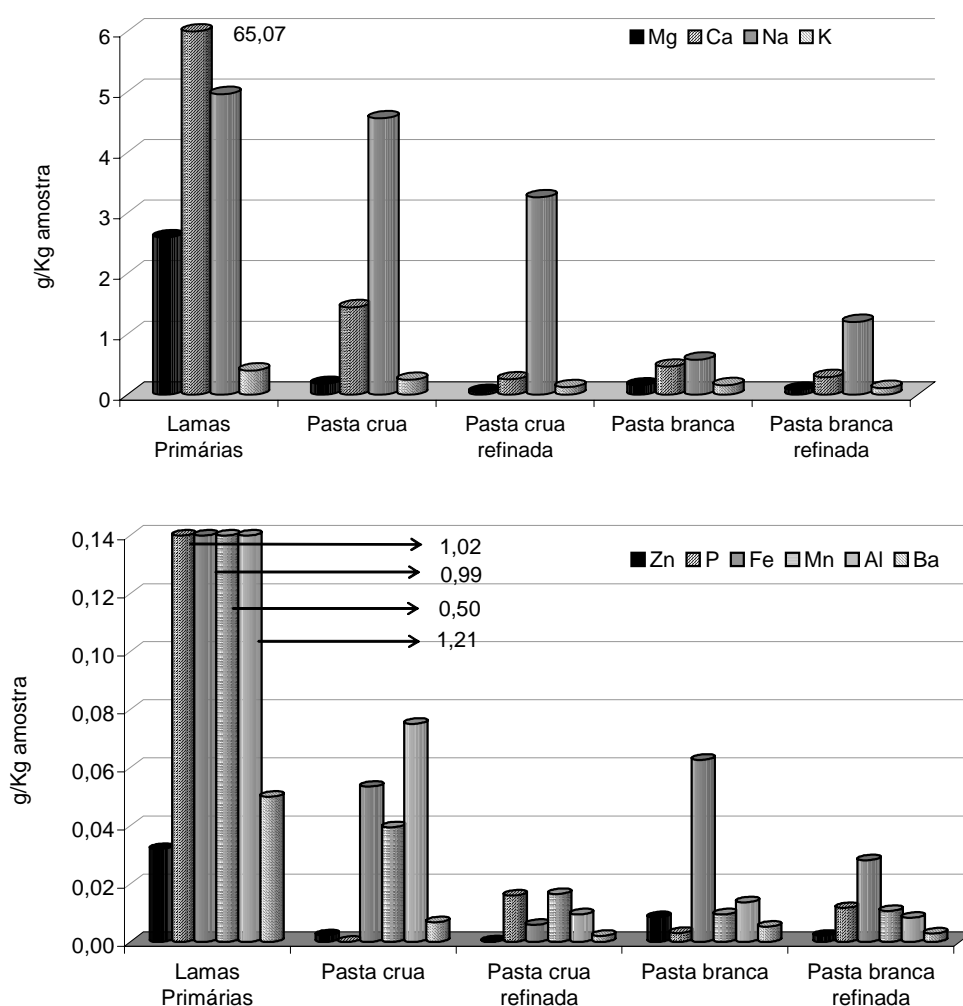


Figura 8.7. Composição química de cinzas das matérias-primas, em % (g /g cinzas) ou g/Kg amostra.

Em resumo, o conhecimento da composição química inorgânica das pastas e lamas primárias permite considerar estas matérias-primas para preparação de materiais híbridos, embora a reactividade das lamas possa estar condicionada pelo elevado teor de cinzas.

8.3 LAVAGEM DE LAMAS PRIMÁRIAS

A determinação de cinzas das cinco matérias-primas permitiu observar uma elevada percentagem de cinzas nas LP, que pode ter consequências negativas na preparação de híbridos devido à sua deposição na superfície das fibras. Para redução do teor de cinzas fizeram-se várias lavagens, em sistema descontínuo durante 24h com uma consistência de 1%. A eficiência da lavagem foi avaliada com base na determinação da percentagem de cinzas nas lamas lavadas (LPT), determinada por calcinação segundo a Norma T 211 om – 93. As percentagens de cinzas obtidas após as lavagens estão indicadas na Tabela 8.2.

Tabela 8.2. Percentagem de cinzas (g cinzas/100g amostra a.s) para as LP, após lavagem.

Amostra	% cinzas (g cinzas/100g amostra a.s)
Lamas primárias	18,18
1 ciclo de lavagem com água destilada	13,51
2 ciclos de lavagem com água destilada	6,78
2 ciclos de lavagem com água destilada e NaOH 5%	10,29
2 ciclos de lavagem com água destilada e HCl 5%	0,23
3 ciclos de lavagem com água destilada, NaOH 5% e HCl 5%	0,40
1 ciclo de lavagem com HCl 2%	1,99

A lavagem mais eficiente corresponde à lavagem com água destilada seguida da lavagem ácida com solução aquosa de HCl 5% pelo que foi a utilizada para sintetizar os materiais híbridos.

Como foi já referido, as imagens de microscopia óptica e electrónica de varrimento, indicam que as fibras celulósicas que constituem as lamas primárias são morfológicamente idênticas às observadas nas pastas. A presença de quantidades elevadas de cinzas e as condições processuais, podem, no entanto, originar alterações ao nível da cristalinidade das fibras das lamas. Por este motivo, e para posterior comparação com os materiais híbridos sintetizados, determinou-se o grau de cristalinidade das matérias-primas por difracção de raios-X. Optou-se por analisar as lamas resultantes da lavagem com água e solução aquosa de HCl 5%, para evitar a interferência da elevada quantidade de cinzas das lamas iniciais.

8.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difractogramas de raios-X das diferentes matérias-primas estão apresentados na Figura 8.8, e são análogos aos apresentados na literatura para a celulose I (secção 2.2.2).

O grau de cristalinidade foi determinado graficamente, com base nos difractogramas, tendo identificado e quantificado previamente os polissacarídeos das várias amostras (secção 5.9). O cálculo foi feito segundo o procedimento apresentado na secção 5.4 e os resultados estão apresentados na Figura 8.9.

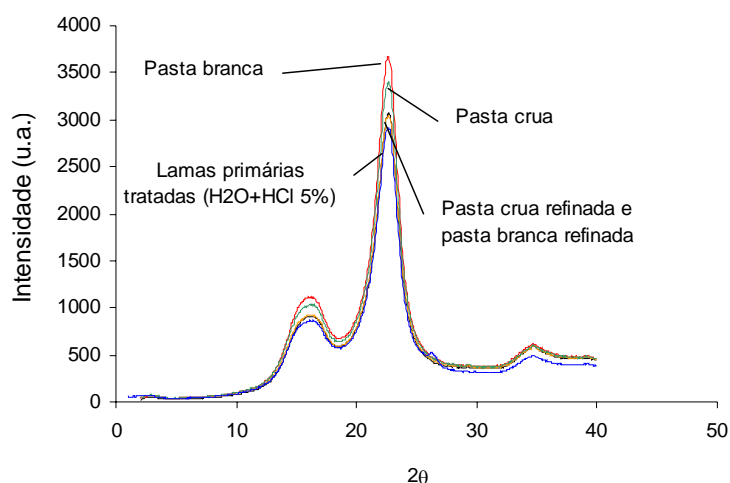


Figura 8.8. Difractogramas normalizados de raios-X das diferentes MP.

O grau de cristalinidade da PC é coerente com valores típicos para as pastas kraft de *Eucalyptus globulus* (Pascoal Neto e Evtuguin, 2004), observando-se no entanto uma diminuição da cristalinidade da pasta crua com o processo de refinação. A PB mantém os mesmos níveis de cristalinidade da PC e não se observa o efeito da refinação anterior (como será comprovado posteriormente o processo de refinação da pasta crua terá amorfizado ligeiramente as fibras). O grau de cristalinidade das LPT é muito próximo dos valores determinados para as outras matérias-primas, confirmando mais uma vez a qualidade estrutural das fibras celulósicas que as constituem. No entanto, os parâmetros

biométricos e a determinação da viscosidade possibilitam um estudo mais aprofundado da estrutura morfológica das fibras.

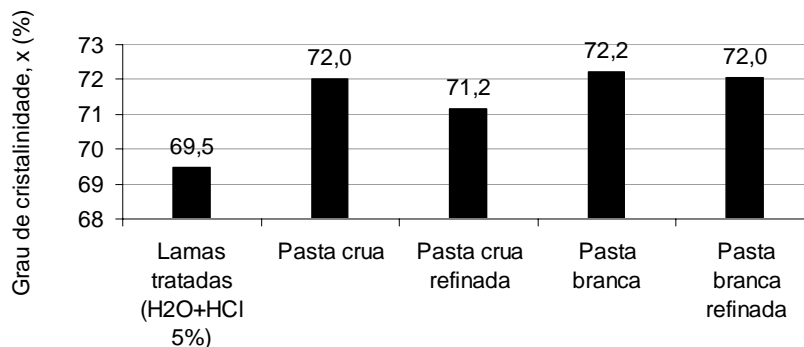


Figura 8.9. Grau de cristalinidade das diferentes MP.

8.5 ANÁLISE BIOMÉTRICA

Os parâmetros biométricos foram determinados no Instituto de Investigação RAIZ, e permitem avaliar a maior ou menor degradação da fibra celulósica.

Na Tabela 8.3 estão resumidos os resultados obtidos onde se observa uma ligeira diminuição do comprimento das fibras, com consequente aumento do teor de finos, com o branqueamento das pastas e com o processo de refinação, em qualquer um dos casos justificados pelo desgaste mecânico que originam os referidos processos. Por estes motivos seria também de esperar que o comprimento das fibras das lamas primárias fosse ainda inferior, no entanto, essa tendência não foi observada não se encontrando uma justificação com base no processo industrial. O aumento dos índices *curl* e *kink* na pasta branqueada é em geral atribuído ao desgaste mecânico sofrido ao longo de todo o processo produtivo (nomeadamente em etapas de bombagem) observando-se no entanto um aumento da linearidade com o processo de refinação. Este último facto é explicado pelo tipo de refinador (PFI) utilizado no processo de refinação das pastas crua e branca, onde em geral se verifica que as fibras têm tendência a endireitar devido à baixa consistência usada na refinação que ao permitir a entrada de água nas fibras aumenta a pressão interna da parede (Smook, 1990 citado em Ferreira, 2000).

Os parâmetros biométricos determinados para as fibras constituintes das lamas primárias são muito próximos dos valores obtidos para as pastas, à exceção do comprimento, como foi já referido.

Tabela 8.3. Parâmetros biométricos determinados para as matérias-primas.

Amostra	Comprimento das fibras, L_A (mm)	Comprimento das fibras, L_L (mm)	Coarseness, mg/100m	Nº fibras/g (*10 ⁻⁶)	% Finos, L_A (0,0-0,150)	% Finos, L_L (0,0-0,150)
Lamas Primárias	0,627	0,760	n. d.	n. d.	14,50	2,43
Pasta crua	0,589	0,688	8,2	17,7	7,61	1,44
Pasta crua refinada	0,580	0,682	7,8	18,8	9,4	1,82
Pasta branca	0,571	0,668	7,6	19,8	9,42	1,85
Pasta branca refinada	0,541	0,643	7,3	21,4	12,77	2,71

Amostra	Curl, L_A	Curl, L_L	Kink index	Total Kink angle	Kinks per mm
Lamas Primárias	0,068	0,072	1,26	19,0	0,57
Pasta crua	0,070	0,073	1,20	17,8	0,49
Pasta crua refinada	0,048	0,049	0,950	13,2	0,42
Pasta branca	0,076	0,080	1,39	20,3	0,55
Pasta branca refinada	0,071	0,073	1,317	18,8	0,50

n. d. - não determinado

8.6 ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WRV)

O índice de retenção de água (WRV) é indicativo da maior ou menor hidrofobicidade das fibras de celulose dando indicação da disponibilidade destas para interagir com água ou reagentes químicos.

Os valores determinados (Tabela 8.4) permitem observar um aumento da hidrofobicidade das LP, em relação às pastas, justificado pelos elevados teores de compostos de degradação da lenhina (hidrofóbicos) presentes nesta MP.

A pasta crua apresenta um WRV ~18% superior à pasta branca, e ~23% nas respectivas pastas refinadas, o que poderá ser positivo para a preparação de materiais híbridos num meio heterogéneo em que os reagentes químicos estão dissolvidos numa mistura aquosa e orgânica. De salientar que o efeito positivo da refinação no carácter

hidrofílico das pastas se deve ao facto deste processo mecânico aumentar a área superficial de contacto.

Tabela 8.4. WRV das MP.

Amostra	WRV, %
Lamas Primárias	80
Pasta crua	111
Pasta crua refinada	145
Pasta branca	94
Pasta branca refinada	118

8.7 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade deste tipo de amostras é indicativa do grau de polimerização da celulose que, por sua vez, indica o maior ou menor grau de degradação desta.

Foi apenas determinada a viscosidade das pastas cruas e brancas uma vez que o elevado teor de cinzas e outros compostos orgânicos, causariam interferências na determinação para as lamas primárias.

Os resultados, resumidos na Tabela 8.5, permitem concluir que as pastas usadas como MP são constituídas por fibras celulósicas com graus de polimerização típicos (atendendo à variabilidade da madeira e condições processuais) para este tipo de amostras que, como já tinha sido referido na secção 2.2.1, são geralmente entre 1000 e 3000. Observa-se que, como seria de esperar, o grau de polimerização diminui com a etapa de branqueamento da pasta pois o processo não é totalmente selectivo para a lenhina e degrada também uma parte dos polissacarídeos. Seria de esperar que o processo de refinação, que pode provocar a quebra de algumas fibras, também diminuísse o grau de polimerização das pastas, no entanto isso só se verifica para a pasta branca. Estes resultados permitem concluir que a refinação da pasta crua não provocou a diminuição do tamanho das fibras apenas as amorfizou parcialmente, como se verificou pelo grau de cristalinidade calculado anteriormente.

Tabela 8.5. Índice de viscosidade intrínseca das pastas.

Amostra	Viscosidade intrínseca, ml/g	Grau de polimerização (DP)
Pasta crua	1222	4000
Pasta crua refinada	1253	4116
Pasta branca	1029	3110
Pasta branca refinada	979	2913

8.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LENHINA

A existência de lenhina à superfície das fibras dificulta a reactividade da celulose, pelo que é importante a sua quantificação. Utilizou-se o método de dissolução em cadoxeno (secção 5.8) para as LPT, PB e PBR, e determinou-se o IK (secção 5.8) das PC e PCR (factor de correcção $f=1.004$ e 0.985 , respectivamente). Os resultados estão resumidos na Tabela 8.6.

Os teores de lenhina determinados são concordantes com os geralmente obtidos para pastas de eucalipto (Pascoal Neto *et al.*, 2004), com uma diminuição da concentração da PC para a PB. A refinação das pastas provoca uma diminuição no teor de lenhina da PC devido à etapa de lavagem inerente ao processo de refinação que arrasta algum licor de cozimento ainda presente. De salientar, que o teor de lenhina nas LP é significativamente superior ao da PC, já que as LP resultam do tratamento primário de efluentes líquidos, onde são descarregadas inúmeras correntes líquidas, nomeadamente de lavagens da pasta ao longo do processo de produção de pasta celulósica.

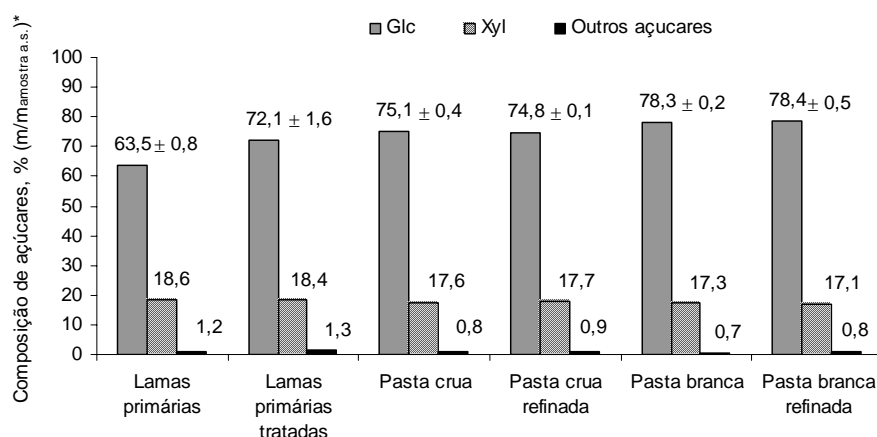
Tabela 8.6. Teor de lenhina, %(m/m), das MP's.

Amostra	%(m/m)
Lamas tratadas	2,8
Pasta crua	2,3
Pasta crua refinada	1,9
Pasta branca	0,4
Pasta branca refinada	0,4

8.9 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

Um factor importante na reactividade das pastas celulósicas é o teor de hemiceluloses, uma vez que são fonte de grupos carboxílo potencialmente reactivos. Assim, identificou-se e quantificou-se os açúcares presentes nas pastas cruas, brancas e lamas (iniciais e lavadas com água destilada e HCl 5%).

Os valores obtidos para as pastas cruas e brancas (Figura 8.10) são próximos dos observados para este tipo de pastas (Pascoal Neto *et al.*, 2004; Pascoal Neto e Evtuguin, 2004) tendo em conta a variabilidade de vários factores como a madeira inicial e o processo produtivo. De salientar que a glucose e xilose nas lamas primárias são também os açúcares maioritários e que a sua baixa percentagem ($\text{m/m}_{\text{amostra seca}}$), principalmente nas lamas iniciais, comparativamente com as pastas se deve ao elevado teor de cinzas.



* Percentagem de monossacarídeo (forma anidra) na pasta a.s.

Figura 8.10. Identificação e quantificação de polissacarídeos nas MP.

8.10 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS CARBOXÍLO

A quantificação de grupos carboxílo presentes nas lamas e pastas é essencial na medida em que são potenciais centros reactivos. Por outro lado, a existência destes grupos em concentrações superiores na PC (devido à maior quantidade de hemiceluloses) implica

que estas fibras tenham uma estrutura mais aberta e sejam, por isso, potencialmente mais acessíveis. O teor de grupos carboxílo foi determinado nas pastas e lamas primárias com baixo teor de cinzas (resultantes do processo de lavagem com água destilada e HCl 5%).

Os resultados obtidos (Tabela 8.7) são coerentes com os valores típicos (Pascoal Neto *et al.*, 2004). A diminuição detectada na PCR em relação à PC resulta da remoção de algum licor de cozimento que permanecia na PC e que com o processo de lavagem envolvido na refinação foi removido. O elevado teor de grupos carboxílo nas LPT aproxima-se da PCR e é mais uma vez justificado pelas condições processuais.

Tabela 8.7. Teor de grupos carboxílo nas pastas e LPT.

Amostra	Grupos carboxilo (meq/100g pasta a.s.)
Lamas tratadas	12,50
Pasta crua	13,86
Pasta crua refinada	12,30
Pasta branca	8,34
Pasta branca refinada	8,58

A caracterização das matérias-primas foi realizada no sentido de conhecendo melhor a sua composição química, poder explicar diferenças de comportamento na síntese dos materiais híbridos.

A identificação e quantificação de lenhina, polissacarídeos (na forma anidra) e material inorgânico na matéria-prima permite comparar a reactividade de cada uma das fontes de celulose usadas neste trabalho (resumo na Tabela 8.8).

Tabela 8.8. Resumo da composição química das matérias-primas.

Amostra	Glc (m/m*)	Xyl (m/m*)	Outros açúcares (m/m*)	Lenhina (m/m*)	% cinzas (m/m*)
Lamas primárias	63,5	18,6	1,2		18,2
Lamas primárias tratadas	72,1	18,4	1,3	2,8	0,2
Pasta crua	75,1	17,6	0,8	2,3	1,6
Pasta crua refinada	74,8	17,7	0,9	1,9	0,9
Pasta branca	78,3	17,3	0,7	0,4	0,3
Pasta branca refinada	78,4	17,1	0,8	0,4	0,4

* massa de matéria-prima absolutamente seca

9 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS CELULOSE/SÍLICA

As propriedades químicas e físicas dos materiais híbridos são dependentes dos compostos que os constituem e do processo de síntese pelo que a preparação de híbridos celulose/sílica obedeceu a um processo de optimização das condições da reacção de síntese que englobou inicialmente a avaliação da influência da matéria-prima no material híbrido final, e posteriormente, a influência dos reagentes químicos na cinética da reacção e o efeito do hidromódulo e da temperatura na extensão e na velocidade da reacção.

Os materiais preparados foram posteriormente caracterizados, química e estruturalmente, através de técnicas de análise térmica (TGA e DSC), análise de imagem (microscopia óptica, electrónica de varrimento e de força atómica), difracção de raios-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e RAMAN, e espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si . Ao longo de todo o processo de optimização escolheu-se o híbrido PBR/sílica para ser caracterizado uma vez que incorpora sempre teores de sílica altos em comparação com as outras matérias-primas e, contendo quantidades residuais de lenhina e cinzas, não acarreta interferências significativas nas técnicas de caracterização utilizadas.

9.1 EFEITO DA PRÉ-HIDRÓLISE DO TEOS NO TEOR DE SÍLICA DO MATERIAL HÍBRIDO

Os primeiros materiais foram sintetizados nas condições reaccionais I (Figura 6.3) para as seis matérias-primas: mais especificamente $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 3.2, 0.57mg/ml de HPA, um hidromódulo de 70 e uma razão molar EtOH/TEOS de 8.7, tendo-se testado o efeito da existência de uma pré-hidrólise do precursor químico, o TEOS. As percentagens de sílica

nos materiais híbridos (Figura 9.1) foram determinadas por calcinação (segundo a Norma T 211 om – 93, ver secção 5.3).

A análise dos resultados evidencia comportamentos bastante distintos consoante a fonte de celulose. Verifica-se que a reacção com a pasta branca (PB), refinada e não refinada, é favorecida na ausência de uma pré-hidrólise do precursor químico da sílica e que as lamas primárias tratadas (LPT), a PB, a PBR e a pasta crua refinada (PCR) são as matérias-primas que nas condições experimentais testadas incorporam teores de sílica superiores. As LP e a PC têm maiores percentagem de SiO_2 com uma pré-hidrólise de 24h.

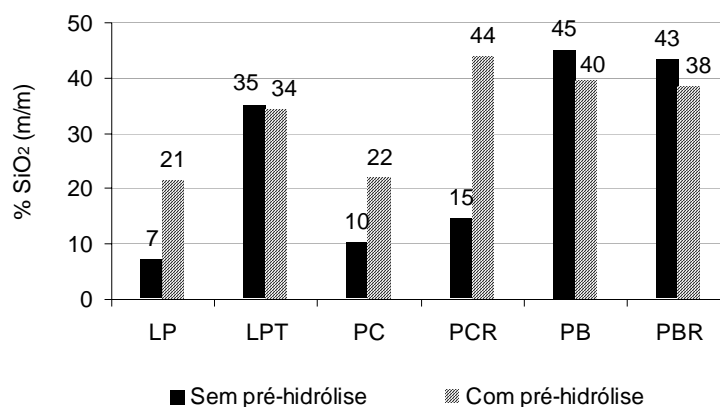


Figura 9.1. % SiO_2 (m/m) sem e com pré-hidrólise de 24h, nas condições reaccionais I.

Destes resultados concluiu-se que os materiais híbridos com base em LP ou PC devem ser preparados com pré-hidrólise do TEOS, enquanto que a os materiais à base de PB atingem teores de sílica superiores sem pré-hidrólise. Este facto pode ser justificado pela composição química da superfície das fibras celulósicas: a pasta crua é mais rica em lenhina e extractáveis que se encontram parcialmente à superfície e que diminuem os centros reactivos da fibra, pelo que é mais eficiente uma pré-polimerização do alcóxido que depois interage com os grupos disponíveis da celulose. Por outro lado, a pasta branca tem uma superfície mais reactiva com maior nº de grupos hidroxilo livres para interagir com polímeros inorgânicos menos ramificados.

A estrutura do híbrido PBR/sílica preparado nas condições iniciais foi analisada por RMN (CP-MAS RMN ^{13}C e MAS RMN ^{29}Si) (Skoog *et al.*, 1998). O espectro obtido por CP-MAS RMN ^{13}C para o híbrido pasta branca refinada/sílica sem pré-hidrólise (Figura 9.2, identificação dos sinais na Tabela 9.1) é idêntico ao espectro da respectiva pasta inicial (ver Figura 2.11) confirmando a ausência de outros grupos orgânicos, nomeadamente, grupos OEt resultantes da hidrólise incompleta do TEOS.

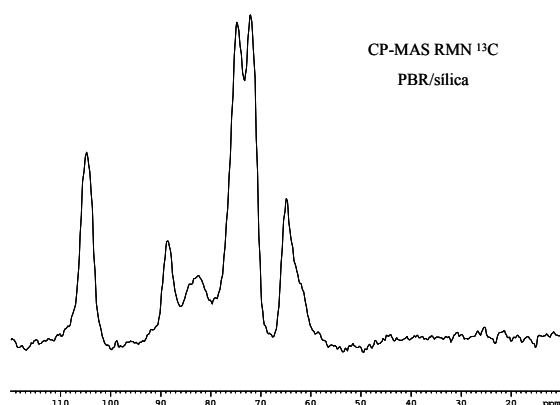


Figura 9.2. Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise.

Tabela 9.1. Atribuição de sinais observados por RMN ^{13}C no estado sólido (cr- cristalino, am – amorfo).

Sinal (ppm)	Atribuição*
104.5	C-1
88.5	C-4 _{cr}
82.4	C-4 _{am}
74.6-72.0	C-2,3,5
64.8	C-6 _{cr}
61.0	C-6 _{am}

* Klemm *et al.*, 1998

O espectro obtido por MAS RMN ^{29}Si do mesmo material (Figura 9.3) indica a presença de dois sinais maioritários nas mesmas proporções a -102 e -111ppm, que correspondem a estruturas do tipo Q^3 e Q^4 respectivamente (a terminologia Q^n representa um átomo de Si ligado a n átomos de oxigénio, cada um deles ligado a um outro átomo de Si), e um sinal a -93ppm correspondente a quantidades vestigiais de estruturas Q^2 . Não foi observado nenhum sinal a -81ppm que corresponderia a estruturas Q^1 . Estes resultados demonstram que a rede de sílica é composta essencialmente por unidades cíclicas (estruturas Q^3) interligadas por pontes de oxigénio (estruturas Q^4) (Fidalgo *et al.*, 2000).

A partir dos resultados de MAS RMN ^{29}Si é ainda possível calcular o grau de substituição (η) do TEOS segundo a Equação 9.1 (exemplo de cálculo no Anexo1):

$$\eta = \frac{f_{ef}}{f_{pot}}, \quad \text{sabendo que} \quad f_{ef} = \sum_n (x_n \times n)$$

Equação 9.1. Cálculo do grau de substituição do TEOS.

onde x_n é a fracção molar de estruturas Q^n determinadas por integração dos sinais do espectro, n varia entre 1 e 4 e f_{ef} e f_{pot} correspondem à funcionalidade efectiva e potencial do TEOS, respectivamente.

A presença de estruturas Q^3 e Q^4 na mesma proporção com quantidades desprezáveis de estruturas Q^2 , implicam um grau de substituição do TEOS de 88%.

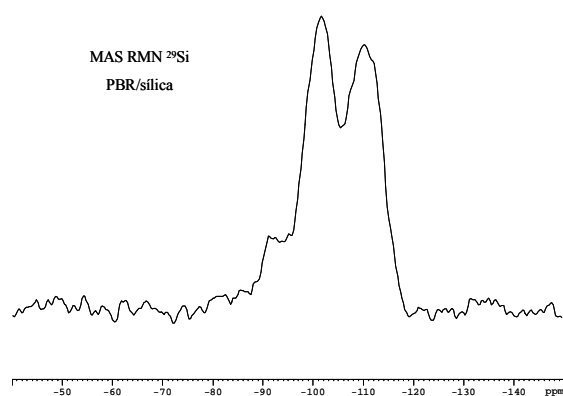


Figura 9.3. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PBR/silica sem pré-hidrólise.

Tabela 9.2. Atribuição dos sinais observados por RMN de ^{29}Si no estado sólido.

Estrutura	Atribuição do sinal ^{*,**}
Q^1	-81 ppm
Q^2	-91 ppm
Q^3	-102 ppm
Q^4	-111 ppm

* Brinker e Scherer, 1990

** Chiang e Ma, 2004

No espectro de infravermelho (FTIR) registado para o híbrido PBR/silica observa-se uma banda larga centrada a $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ atribuída à elongação linear da ligação O-H dos grupos silanol e da água e uma deformação a 1640cm^{-1} que confirma a presença de água. As três bandas típicas da sílica na região de n°s de onda baixos (Figura 9.4) detectáveis a 450cm^{-1} , 800cm^{-1} e 1080cm^{-1} são atribuídas a torção, elongação linear simétrica (ν_s) e assimétrica (ν_{as}) dos átomos de oxigénio intertetraédricos na estrutura da sílica, respectivamente (Primeau *et al.*, 1997). As bandas a 450cm^{-1} e 800cm^{-1} estão claramente presentes no híbrido mas a terceira banda a 1080cm^{-1} está sobreposta com uma banda

larga entre 1000 e 1150cm^{-1} atribuída a deformação (δ) da ligação O-H dos álcoois primários e secundários da celulose.

A desconvolução das bandas na região espectral entre 1350 e 700cm^{-1} foi realizada por Ilharco *et al.* (2004) para xerogéis preparados a partir do TEOS onde foram identificadas bandas atribuídas a estruturas cíclicas do tipo $(\text{SiO})_6$ e $(\text{SiO})_4$.

Nos espectros obtidos para os materiais híbridos PBR/sílica não foi feita a desconvolução da referida região espectral observando-se no entanto um alargamento da banda $1350\text{-}700\text{cm}^{-1}$, confirmando a presença deste tipo de compostos no material.

As elongações lineares correspondentes às ligações Si-OH e Si-O⁻, não estão resolvidas, mas aparecem no espectro a $\sim 950\text{cm}^{-1}$. A vibração Si-O-C também se espera que apareça na região $1000\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ (Klemm *et al.*, 1998) mas a sobreposição com outras bandas não permite averiguar a sua existência que seria indicativa da existência de ligação química da sílica à celulose.

A identificação mais completa das bandas detectadas no espectro de infravermelho da pasta branca inicial e do híbrido está apresentada no Anexo 2 a).

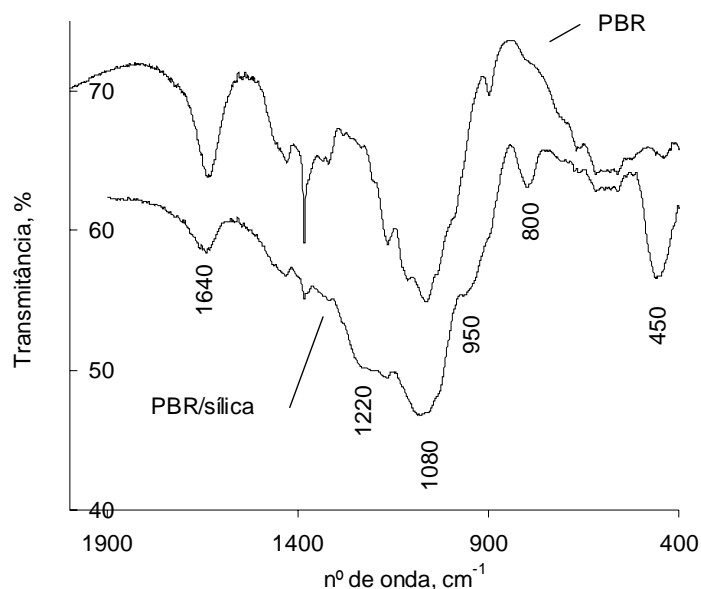


Figura 9.4. Espectro de FTIR da PBR e do híbrido PBR/sílica na região $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Em resumo, com a espectroscopia de infravermelho confirma-se a presença de sílica no material híbrido na forma cíclica, não sendo no entanto possível concluir acerca da sua

ligação química à fibra devido à sobreposição com outras bandas características da celulose.

A espectroscopia de RAMAN foi também utilizada para caracterizar o material híbrido. Os espectros obtidos (Figura 9.5, identificação das bandas no Anexo 3 a)) não permitem concluir acerca da existência de ligação química da sílica à fibra mas o aumento de intensidade das bandas a 938cm^{-1} permite confirmar a presença de grupos Si-OH. A presença destes grupos tinha sido já identificada por ^{29}Si RMN e ^{13}C RMN, onde se observavam estruturas do tipo Q^2 e Q^3 , sem se observar no espectro de ^{13}C RMN a presença de grupos OEt.

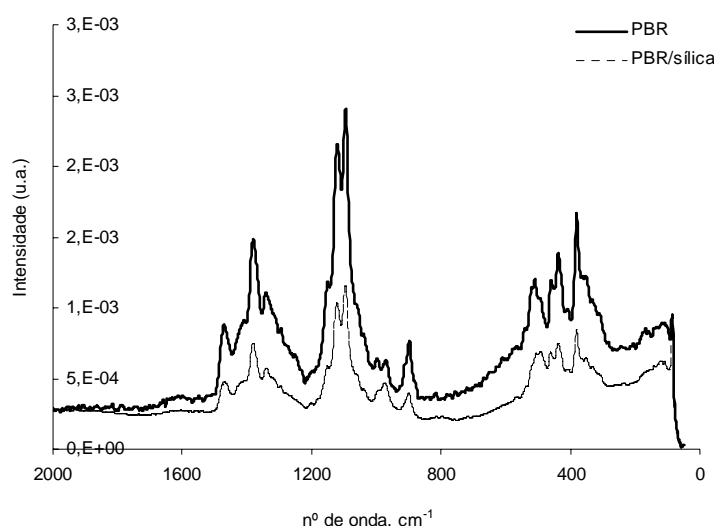


Figura 9.5. Espectro de RAMAN da PBR e do híbrido PBR/sílica na região $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

A estabilidade térmica do material híbrido foi avaliada por análise termogravimétrica (Figura 9.6). Observam-se dois estágios de perda de massa: o primeiro a $40\text{-}50^\circ\text{C}$, atribuído a perdas de moléculas de água, e um segundo a temperaturas mais elevadas ($\sim 345^\circ\text{C}$) para o híbrido que a observada para a pasta inicial ($\sim 305^\circ\text{C}$) o que demonstra um aumento na estabilidade térmica do híbrido. O resíduo final do material híbrido a 700°C ($\sim 50\%$) é muito superior ao da matéria-prima inicial (2%) o que confirma a presença de óxidos de silício (ver Tabela 9.3). O termograma obtido para a sílica indica apenas um patamar a

50°C correspondente a uma perda de massa de ~15% que corresponderá à evaporação de solvente que permanecia na estrutura. De salientar que a sílica analisada foi obtida nas mesmas condições experimentais que o híbrido, na ausência de fibra celulósica, deixando-se a mistura líquida ao ar à temperatura ambiente durante 48h para evaporação do solvente.

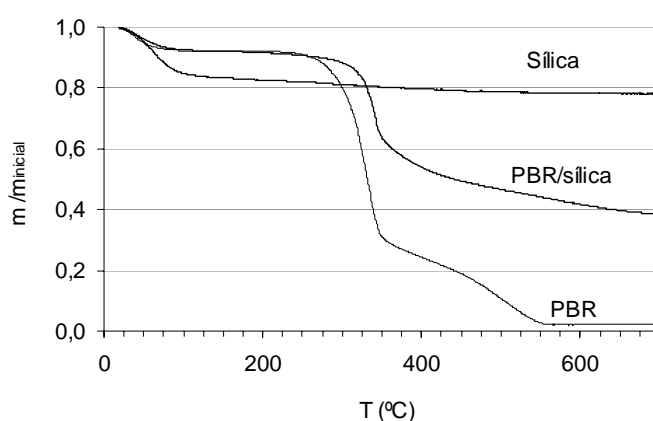


Figura 9.6. Termograma da sílica, da PBR e do híbrido PBR/sílica.

Tabela 9.3. Análise termogravimétrica: perdas de massa e respectivas temperaturas.

Amostra	1ª perda de massa		2ª perda de massa	
	T (°C)	% perda de massa	T (°C)	% perda de massa
PBR	60	8.0	305	89.7
PBR/sílica	44	7.7	345	42.9
Sílica	50	15	-	-

A análise da curva DSC (Figura 9.7) dos mesmos materiais permite observar um 1º pico endotérmico a uma temperatura 50-80°C que corresponde à perda de solvente observada para a mesma temperatura no respectivo termograma. A diferença da temperatura de perda de solvente entre a PBR, a sílica e o híbrido PBR/sílica deve depender da estrutura porosa da fase inorgânica, aumentando a temperatura com a diminuição do tamanho dos poros, pelo que se conclui que a sílica sintetizada será constituída por uma estrutura mais densa que a pasta celulósica conferindo ao híbrido uma estrutura intermédia (que resulta numa temperatura de evaporação do solvente intermédia).

Huang *et al.* (2002) verificaram a perda de alguns grupos orgânicos residuais em xerogéis preparados pelo método sol-gel resultantes da hidrólise incompleta do TEOS para temperaturas *ca.* 300°C, o que não se deve verificar para estes materiais uma vez que no espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido estes grupos não são detectados. O segundo pico observado para o híbrido deve ser por isso atribuído à degradação da celulose uma vez que a temperatura coincide com a observada no respectivo termograma (Figura 9.6).

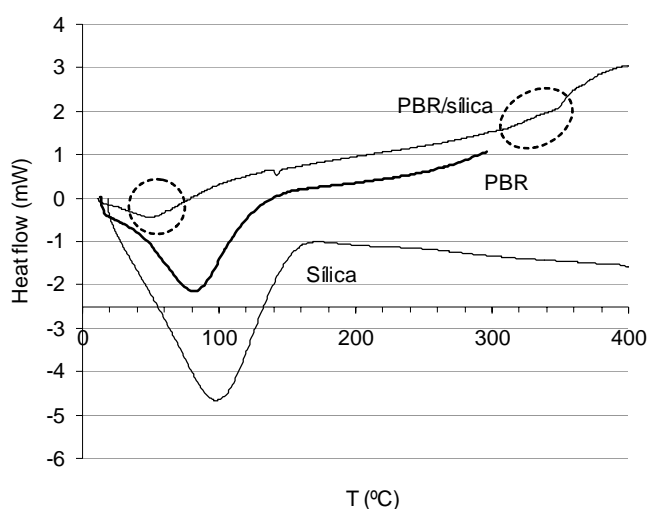


Figura 9.7. DSC da sílica, da PBR e do híbrido PBR/silica.

A temperatura e a energia correspondente aos picos observados estão resumidas na Tabela 9.4 para a pasta branca refinada e para o híbrido PBR/silica.

Tabela 9.4. DSC: Temperatura e energia dos picos observados.

Amostra	1ª pico		2ª pico	
	T (°C)	KJ/g	T (°C)	J/g
PBR	81	-0.77×10^{-3}	-	-
PBR/silica	49	-0.30	346	-

A presença de sílica nos materiais híbridos poderá implicar alterações ao nível da cristalinidade dos materiais devido à sua estrutura amorfa. Com efeito, por comparação dos

difractogramas da matéria-prima e do material híbrido (Figura 9.8), observa-se uma diminuição na cristalinidade (65%) em relação à pasta inicial (71%).

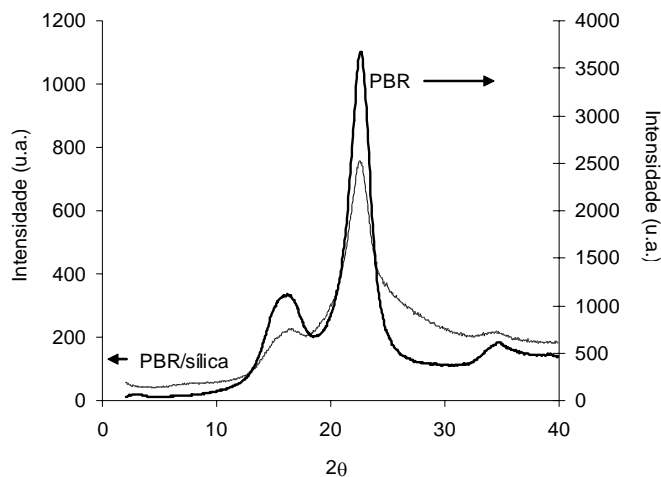


Figura 9.8. Difractograma da PBR e do híbrido PBR/silica.

A diminuição da cristalinidade dos híbridos aliada ao facto da rede inorgânica sintetizada apresentar grupos hidroxilo na rede podem propiciar a diminuição da resistência à humidade do material. No entanto, o índice de retenção de água do híbrido PBR/silica (12%) é significativamente inferior ao da matéria-prima inicial (118%). Este facto indicia que a rede inorgânica sintetizada possui uma estrutura pouco porosa e predominantemente hidrofóbica, pelo que o material híbrido apresenta uma resistência à humidade $\sim 10\times$ superior, o que o poderá tornar útil como material isolante.

A microscopia é uma técnica muito útil na análise morfológica das fibras de celulose e quando associada à EDS permite a identificação química dos constituintes da superfície da fibra. A imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento (Figura 9.9 a)) para o híbrido PBR/silica demonstra a formação de um filme à superfície das fibras sem formação aparente de agregados inorgânicos enquanto que a EDS permite confirmar a presença de silício à superfície das fibras (Figura 9.9 b)).

As imagens obtidas por AFM (Figura 9.10) permitem observar que a sílica cobre grande parte da superfície das fibras observando-se, apesar de não ser visível na Figura

9.10, quer a formação de agregados (que permitem a junção de várias fibras) e estruturas com formas arredondadas (\varnothing 150-300nm) quer a formação de um filme homogêneo.

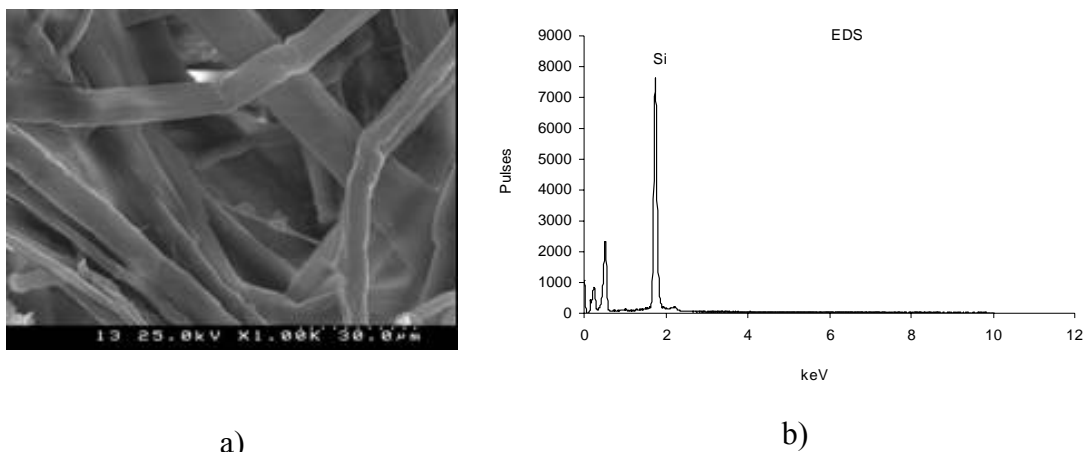


Figura 9.9. a) Imagens de SEM e b) EDS do material híbrido PBR/silica.

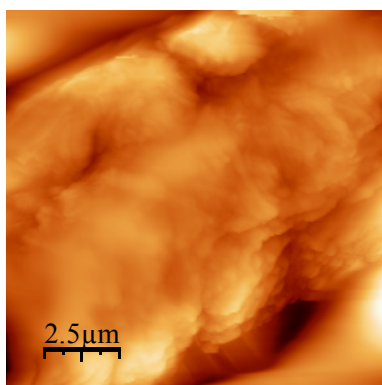


Figura 9.10. Imagem de AFM de partículas de sílica obtida por Tapping Mode.

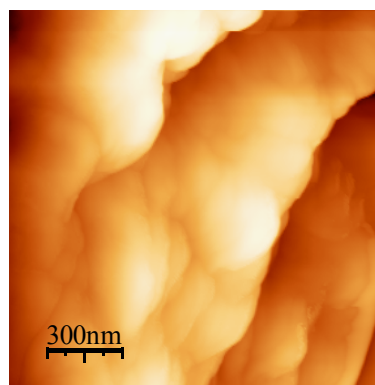


Figura 9.11. Imagem de AFM de partículas de sílica obtida por Tapping Mode, com ampliação superior.

As reacções anteriores foram realizadas na presença de um catalisador ácido sólido, o ácido fosfotúngstico (um HPA). Tendo em conta que o uso de HPA é inovador e que a literatura refere apenas o uso de ácidos minerais como catalisadores fizeram-se alguns ensaios com o ácido clorídrico, HCl.

9.2 EFEITO DO CATALISADOR

O efeito do tipo de catalisador foi testado comparando o aumento gravimétrico obtido usando como catalisador o HPA ou um ácido mineral, neste caso o HCl.

Verificou-se que para concentrações molares equivalentes (Figura 9.12) o efeito do catalisador nas reacções é distinto consoante as fontes de celulose: os híbridos preparados à base de lamas primárias incorporam teores de sílica idênticos com ambos os catalisadores; os híbridos com pasta crua incorporam teores de sílica inferiores na presença de HPA; e os híbridos de pasta branca incorporam %SiO₂ superiores com o ácido sólido como catalisador.

Estes resultados podem ser explicados pelo carácter hidrofílico (determinado pelo WRV, secção 8.6) de cada matéria-prima: a pasta crua, refinada e não refinada, é a matéria-prima mais hidrofílica (WRV=145 e 111, respectivamente) pelo que, atendendo a que a dissociação do HPA em soluções aquosas e/ou orgânicas é completa (como referido na secção 3.1.2) e o HCl se dissocia preferencialmente em água, as reacções na presença de HCl são favorecidas com o aumento da quantidade de água em redor das fibras. Por outro lado, a dissociação preferencial do HCl em H₂O implica alterações no pH (em relação aos valores para a mesma concentração molar de HPA) da solução líquida inicial (=1.7), e consequentemente da mistura heterogénea final (=4). O pH=4 corresponde ao valor óptimo para ocorrência de reacções de condensação com consequente aumento abrupto de SiO₂ formado.

Pelos motivos inversos justificam-se os resultados obtidos para os híbridos obtidos a partir da pasta branca (WRV= 94 e 118). As lamas primárias têm um WRV mais baixo (=80), e estão por isso menos dependentes destes efeitos.

Para reacções posteriores optou-se pela utilização de HPA uma vez que permite incorporações de sílica superiores na pasta branca e, embora na pasta crua não apresente os melhores resultados, a %SiO₂ é equivalente à obtida para os híbridos preparados à base de pasta branca, para além de ter a vantagem de não ser volátil como o HCl.

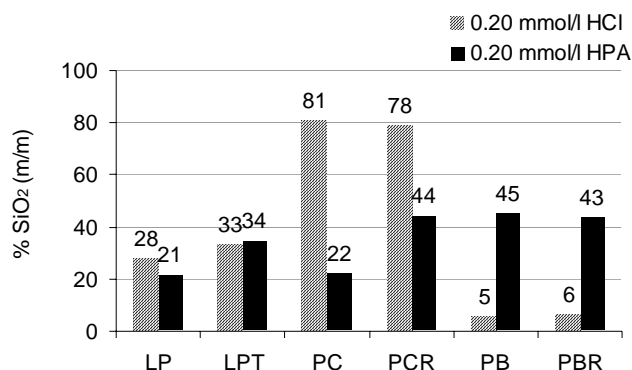


Figura 9.12. % SiO₂ nos materiais híbridos com a mesma concentração molar de HCl ou HPA.

9.3 EFEITO DA RAZÃO H₂O:TEOS, r

A razão r tem sido descrita na literatura como um dos parâmetros que mais afectam a cinética das reacções de hidrólise e condensação no método sol-gel. Como foi já referido na secção 3.1.1, a conversão completa dos alcóxidos de silício a SiO₂ implica a reacção de 2 mol de H₂O por cada mol de precursor (Fardad *et al.*, 1995). No entanto, na prática verifica-se que esta razão molar nem sempre é suficiente, provavelmente devido à formação de espécies intermediárias (McDonagh *et al.*, 1996).

Nas reacções anteriores utilizaram-se 7% (v/v) de H₂O que correspondem a uma razão molar r de 3.2. Aumentando a quantidade de H₂O para 10% (v/v) (razão molar r de 4.4), obtiveram-se os resultados representados na Figura 9.13. Observa-se que o aumento de r favorece de uma forma mais significativa os materiais preparados com base em PC, refinada e não refinada, e que o efeito nas outras matérias-primas não foi tão significativo. A hidrofilicidade da pasta crua em relação às outras matérias-primas, como foi comprovado pela determinação dos índices de retenção de água, pode justificar estes resultados levando a concluir que a capacidade máxima de absorção de água pela pasta crua, com $r=3.2$ não tinha sido atingida e por isso o seu aumento possibilita um aumento da %SiO₂ formada.

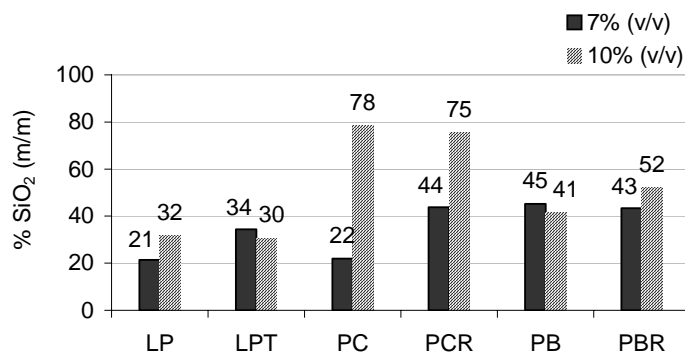


Figura 9.13. % SiO₂ (m/m) para r de 3,2 e 4,4, ou seja 7 e 10% (v/v), respectivamente.

O aumento de r não foi acompanhado de um aumento da quantidade de catalisador, pelo que se espera que aumente o pH. No entanto, as variações de pH observadas não são significativas não ocorrendo sequer variação para a PC (Tabela 9.5). Este facto confirma a forte influência da quantidade de água nas reacções de síntese de híbridos à base de pasta crua e, por outro lado, permite concluir que devido à maior hidrofobicidade das lamelas primárias e pasta branca, r não é um factor limitante nas reacções envolvidas na síntese.

Tabela 9.5. Valores de pH das misturas reaccionais para r diferentes e 0.57 mg/ml de HPA.

Mistura	0,57 mg/ml HPA	
	H ₂ O:Si = 3,1	H ₂ O:Si = 4,4
Solução inicial	2,20	2,50
Solução/LP	2,98	3,25
Solução/PC	5,62	5,60
Solução/PB	3,90	3,67

A estrutura do híbrido PBR/sílica (sem pré-hidrólise) foi também analisada por RMN (CP-MAS RMN ¹³C e MAS RMN ²⁹Si) para avaliar o efeito do aumento de r na estrutura do material final. O espectro obtido por CP-MAS RMN ¹³C com $r=4.4$ (Figura 9.14) é idêntico ao espectro da respectiva pasta inicial e ao do material híbrido com $r=3.2$ (ver Figura 9.2), indicando que não existem grupos OEt resultantes da hidrólise incompleta do

TEOS. Este resultado é concordante com os resultados em que se tinha verificado que uma razão molar 3.2 era suficiente para hidrolisar completamente o TEOS.

O espectro obtido por MAS RMN ^{29}Si (Figura 9.15) indica a presença de estruturas Q^2 , Q^3 e Q^4 nas proporções 1:7:6, respectivamente ($\eta=84\%$). Não foi novamente observado nenhum sinal a -81ppm (ver Tabela 9.2). Estes resultados demonstram que a rede de sílica é composta por unidades cíclicas interligadas por pontes de oxigénio e alguns segmentos lineares (estruturas Q^2) (Fidalgo *et al.*, 2000).

O aparecimento de segmentos lineares e o aumento relativo das estruturas do tipo Q^3 indicam a formação de estruturas menos ramificadas com existência de lacunas. De salientar que o facto da estrutura conter lacunas não implica a existência de grupos não hidrolisados (como se confirma pelo ausência dos sinais correspondentes aos grupos OEt no RMN ^{13}C).

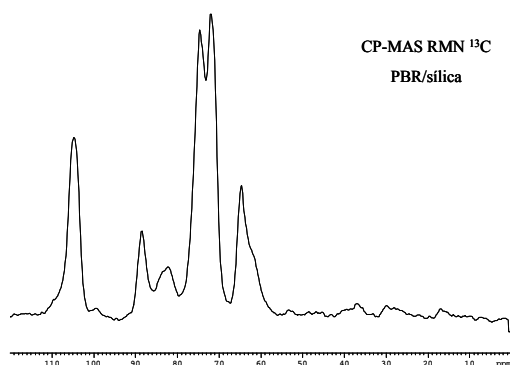


Figura 9.14. Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido PBR/silica sem pré-hidrólise, com $r=4.4$.

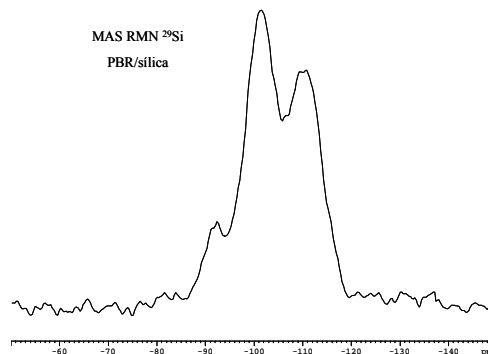


Figura 9.15. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PBR/silica sem pré-hidrólise, com $r=4.4$.

Os espectros de FTIR para os híbridos PBR/silica com $r=3.2$ e 4.4 (Figura 9.16) são idênticos, à excepção da banda a 1220cm^{-1} correspondente a $(\text{SiO})_6$ que não é tão visível no híbrido com $r=4.4$, podendo indicar a ausência nestes materiais de estruturas cíclicas envolvendo 6 átomos de silício.

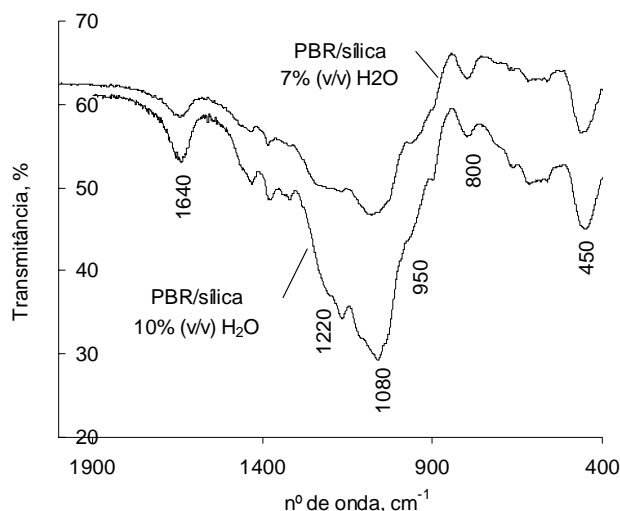


Figura 9.16. Espectro de FTIR dos híbridos PBR/sílica com r 3.2 e 4.4.

A caracterização por espectroscopia de RAMAN (Anexo 3 b)) e termogravimetria (Anexo 4 a)) foi realizada para o híbrido PBR/sílica com $r=4.4$ e obtiveram-se resultados idênticos aos observados para o híbrido com $r=3.2$ não se verificando variação significativa na estabilidade térmica do híbrido com o aumento de r .

A análise das curvas DSC (Figura 9.17 e Tabela 9.6) permite observar um 1º pico endotérmico a uma temperatura (50-70°C) correspondente à perda de água e um segundo pico endotérmico (334°C) mais acentuado que o obtido para o híbrido PBR/sílica com $r=3.2$.

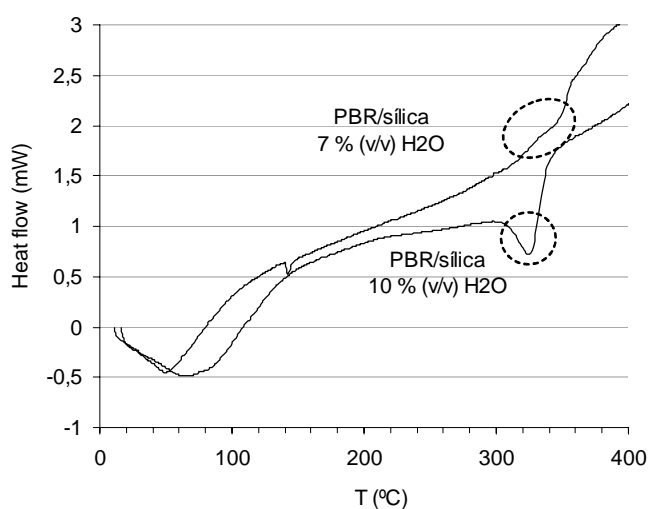


Figura 9.17. DSC dos híbridos PBR/sílica com $r = 3.2$ e 4.4.

Tabela 9.6. DSC: Temperatura e energia dos picos observados.

Amostra	1ª pico		2ª pico	
	T (°C)	KJ/g	T (°C)	J/g
PBR	81	-0.77x10 ⁻³	-	-
PBR/sílica 7% (v/v) de H ₂ O	49	-0.30	346	-
PBR/sílica 10% (v/v) de H ₂ O	57	-0.20	334	-45.31

Para o sistema em estudo é difícil controlar o pH da mistura uma vez que para além do catalisador, também as matérias-primas contribuem para esse valor. Assim, para $r = 4.4$, com o objectivo de estudar o efeito do pH nas reacções, variou-se a concentração de HPA e mediu-se o pH da mistura final.

9.4 EFEITO DO pH

Como foi já descrito na secção 3.1.2, a sílica tem o ponto isoeléctrico a pH 2, significando que os grupos silanol à superfície estão protonados a pH<2 e desprotonados a pH>2. Variou-se a concentração de catalisador, para 10% (v/v) de H₂O ($r=4.4$) e o pH das soluções iniciais foi medido (Tabela 9.7) antes de adicionar as fibras celulósicas.

Tabela 9.7. Valores de pH das soluções iniciais com concentrações diferentes de catalisador, para $r = 4.4$.

$r = 4.4$			
0,57 mg/ml	0,80 mg/ml	1,14 mg/ml	1,71 mg/ml
2,50	2,33	2,15	1,97

A concentração de 1.71mg/ml foi utilizada apenas para a pasta crua e será discutido posteriormente. O pH das misturas iniciais para as restantes concentrações é superior a 2, pelo que os mecanismos de hidrólise e condensação serão os descritos na secção 3.1.2 para

a polimerização em condições alcalinas. Deste modo, para $r=4.4$ espera-se que as reacções de hidrólise sejam completas e ocorram rapidamente, e que a velocidade das reacções de condensação seja rápida a pH moderado (máxima a pH 4-5).

A percentagem de sílica incorporada nas reacções realizadas nestas condições está resumida na Figura 9.18.

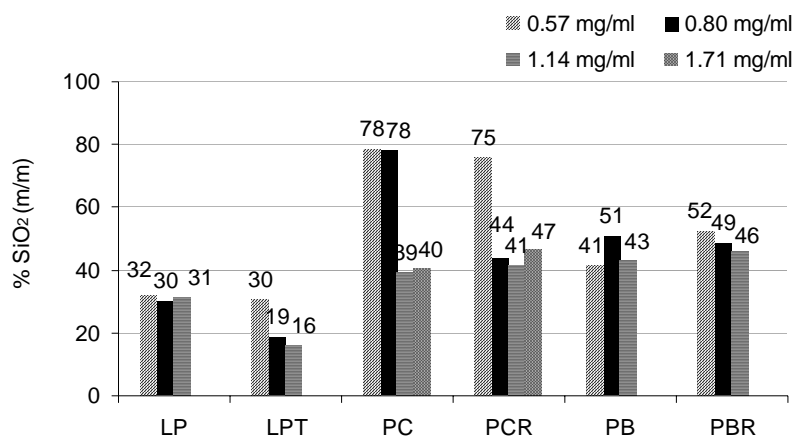


Figura 9.18. %SiO₂ (m/m) com concentrações diferentes de catalisador, para $r=4.4$.

Estes resultados devem ser analisados tendo em conta que o pH final da mistura líquida com as fibras celulósicas varia consoante a fonte de fibra (Tabela 9.8). De facto, observa-se um aumento muito significativo para a pasta crua, e moderado para as outras matérias-primas, nos valores de pH da mistura solução/fibra. Esta diferença de pH entre misturas com matérias-primas diferentes, para a mesma concentração de catalisador, deve ser tida em conta na análise dos resultados.

Tabela 9.8. Valores de pH das misturas solução/fibra com concentrações diferentes de catalisador, para $r=4.4$.

Mistura	$r = 4,4$			
	0,57 mg/ml	0,80 mg/ml	1,14 mg/ml	1,71 mg/ml
Solução inicial	2,5	2,3	2,2	2,0
Solução/LP	3,3	2,9	2,6	
Solução/PC	5,6	4,5	3,3	3,0
Solução/PB	3,7	3,4	3,2	

O pH a que se realizaram as reacções é diferente do pH inicial da solução e varia muito consoante a fonte de fibra celulósica. Verifica-se que enquanto as lamas primárias em solução aumentam o valor de pH cerca de 0.5 valores e a pasta branca cerca de 1 valor, a mistura solução/pasta crua aumenta 3 valores para concentrações mais baixas de catalisador e 1 valor para concentrações superiores. O pH próximo de 3 observado para as misturas com lamas primárias e pasta branca implica velocidades intermédias de hidrólise e condensação. A ligeira diminuição de pH observada com o aumento da concentração de catalisador deve aumentar a velocidade da reacção de hidrólise e diminuir a de condensação. A reacção com pasta crua foi realizada a valores de pH muito superiores e muito diferentes consoante a concentração de catalisador. Para as concentrações maiores de catalisador, o pH da mistura é idêntico ao observado para as outras matérias-primas, o que se reflectiu em incorporações idênticas de sílica (Figura 9.18). O aumento de pH para valores 4-5 implica uma diminuição drástica da velocidade de hidrólise e uma velocidade máxima de condensação. Nestas condições esperam-se materiais com uma sílica mais ramificada com a possibilidade de aparecimento de grupos alcóxido não hidrolisados.

Para avaliar o efeito do pH, a estrutura do material híbrido PBR/sílica foi analisada por RMN (CP-MAS RMN ^{13}C e MAS RMN ^{29}Si). O espectro obtido por CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido sem pré-hidrólise com 1.14mg/ml de HPA, (Figura 9.19, identificação dos sinais na Tabela 9.9) permite observar dois sinais a 16.9 e 58.5ppm não observados anteriormente que indicam a presença de grupos OEt residuais resultantes da hidrólise incompleta do TEOS.

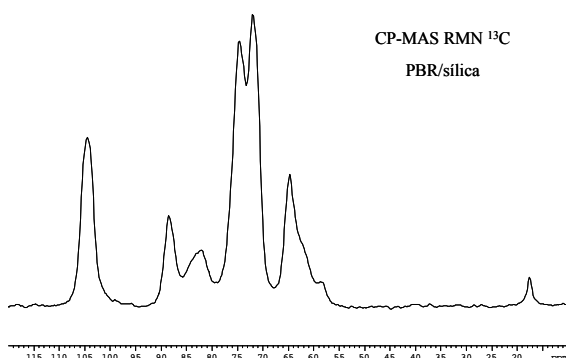


Figura 9.19. Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise, com 1.14mg/ml de HPA.

Tabela 9.9. Atribuição de sinais observados por RMN ^{13}C no estado sólido (cr- cristalino, am – amorfo).

Sinal (ppm)	Atribuição
104.5	C-1
88.5	C-4 _{cr}
82.4	C-4 _{am}
74.6-72.0	C-2,3,5
64.8	C-6 _{cr}
61.0	C-6 _{am}
58.5	C de CH ₂ do grupo OCH ₂ CH ₃ *
16.9	C de CH ₃ do grupo OCH ₂ CH ₃ *

* Zoppi e Gonçalves, 2002

A existência de grupos alcóxido que não reagiram aumentam geralmente a instabilidade dos materiais uma vez que a simples exposição à humidade pode favorecer a hidrólise nesses pontos. Os grupos OH resultantes podem ainda condensar bastando para isso que estejam suficientemente próximos entre si. Estes materiais podem assim sofrer alterações estruturais após alguns meses da sua preparação (Fidalgo e Ilharco, 2004). Por este motivo realizou-se novamente o espectro de RMN ^{13}C do mesmo material, após 6 meses da sua preparação. Observou-se que os sinais correspondentes aos grupos OEt não aparecem no novo espectro. Na preparação do material este é seco na estufa a 100°C e depois é colocado num excicador até que atinja a temperatura ambiente para depois ser pesado. No processo de pesagem o material ganha humidade estabilizando em cerca de 8-10% de humidade. Essa humidade poderá ser suficiente para promover a hidrólise de grupos OEt ao longo do tempo.

O espectro obtido por MAS RMN ^{29}Si para o híbrido PBR/sílica preparado sem pré-hidrólise com 1.14mg/ml de HPA (Figura 9.20) indica a presença de estruturas Q^2 , Q^3 e Q^4 nas proporções 1:6:5, respectivamente ($\eta=83\%$). Estes resultados indicam um aumento de segmentos lineares no material em relação aos obtidos para concentrações inferiores de catalisador. A diminuição do pH provoca um aumento na velocidade das reacções de hidrólise e diminuição nas reacções de condensação, justificando o aparecimento de espécies menos ramificadas. As modificações estruturais observadas no espectro de RMN ^{13}C com o tempo foram também investigadas por MAS RMN ^{29}Si (Figura 9.21).

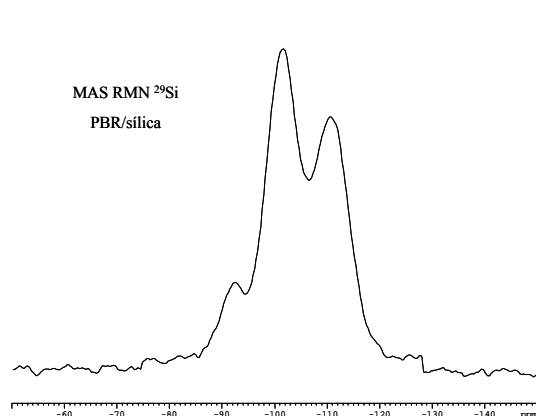


Figura 9.20. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA.

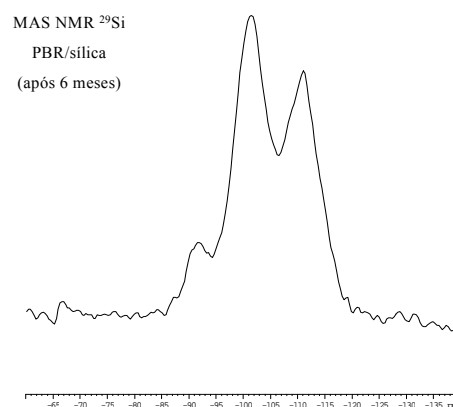


Figura 9.21. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PBR/sílica sem pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA, 6 meses depois.

Verifica-se que o desaparecimento de grupos OEt na estrutura não implica uma alteração na ramificação da mesma, isto é, as estruturas do tipo Q^2 , Q^3 e Q^4 mantêm as proporções 1:6:5, respectivamente.

Os espectros de RMN (CP-MAS RMN ^{13}C e MAS RMN ^{29}Si) do material híbrido PC/sílica foram também registados para avaliar as diferenças estruturais da sílica sintetizada devido ao pH da mistura. O espectro obtido por CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido (Figura 9.22) permite observar também a existência de grupos OEt residuais resultantes da hidrólise incompleta do TEOS e em quantidades superiores, por comparação com os outros sinais do espectro e com o espectro obtido para o híbrido PBR/sílica. Como tinha sido já referido anteriormente, valores de pH próximos de 4-5 favorecem as reacções de condensação podendo implicar o aparecimento de lacunas e grupos OEt não hidrolisados.

O espectro obtido por MAS RMN ^{29}Si para o híbrido PC/sílica com 1.14mg/ml de HPA (Figura 9.23) indica a presença de estruturas Q^2 , Q^3 e Q^4 nas proporções 1:7:7, respectivamente ($\eta=85\%$), confirmando a formação de uma estrutura muito ramificada essencialmente composta por unidades cíclicas interligadas por pontes de oxigénio.

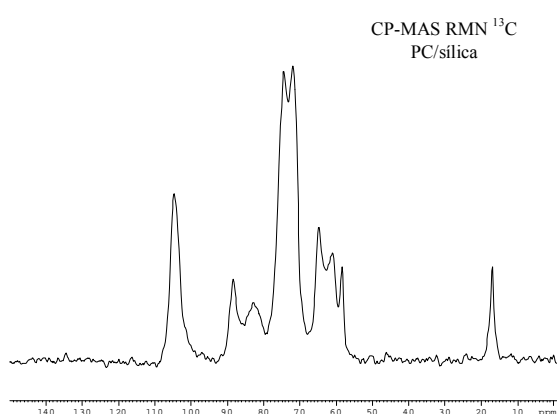


Figura 9.22. Espectro de CP-MAS RMN ^{13}C do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA.

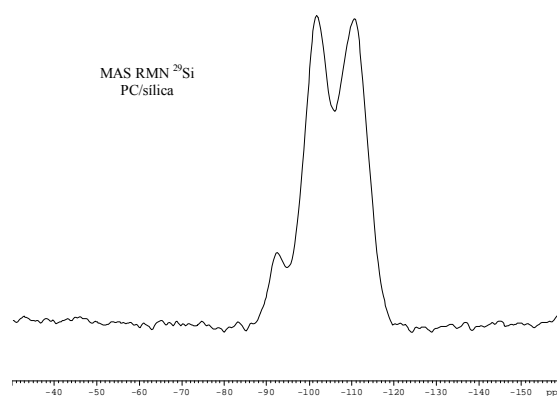


Figura 9.23. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA.

O espectro de RMN ^{13}C obtido 6 meses depois para o híbrido PC/sílica é idêntico ao primeiro pelo que se conclui que os grupos alcóxido se mantêm presentes no material. A estrutura altamente ramificada (comprovada pelo RMN ^{29}Si , Figura 9.23) e rígida impede provavelmente o acesso da água aos grupos não hidrolisados, conferindo a este material uma estabilidade química superior ao que seria esperado.

Apesar de não se observar o desaparecimento dos grupos resultantes da hidrólise incompleta do TEOS, e uma vez que a técnica utilizada no RMN ^{13}C não permite a quantificação dos sinais, é possível que ao longo do tempo ocorram alterações no grau de ramificação da sílica. As modificações estruturais observadas no espectro de RMN ^{13}C com o tempo foram também investigadas. O espectro de MAS RMN ^{29}Si (Figura 9.24) registado após 6 meses permite verificar uma alteração muito significativa na fase inorgânica: as estruturas Q^2 , Q^3 e Q^4 aparecem agora nas proporções 1:9:13, respectivamente ($\eta=88\%$), confirmando a formação após 6 meses de uma estrutura mais ramificada que a obtida inicialmente (ver Figura 9.23). Este material apresenta uma estrutura que não é desejável devido à sua instabilidade ao longo do tempo.

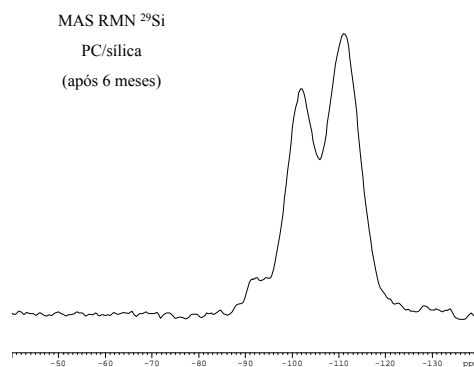


Figura 9.24. Espectro de MAS RMN ^{29}Si do híbrido PC/sílica com pré-hidrólise, com 1.14 mg/ml de HPA, 6 meses depois.

No espectro de FTIR para o híbrido PBR/sílica com 1.14mg/ml de HPA (Figura 9.25) observam-se novamente as bandas a 450cm^{-1} e 800cm^{-1} e o alargamento da banda $1350\text{-}700\text{cm}^{-1}$, confirmando a presença de compostos cíclicos no material final. As elongações lineares correspondentes às ligações Si-OH e Si-O^- , não estão resolvidas, mas aparecem também neste espectro a $\sim 950\text{cm}^{-1}$. Aparentemente, dos híbridos PBR/sílica

caracterizados, só o material preparado com 0.57mg/ml de HPA e r de 4.4 aparenta ter uma estrutura diferente, isto é, no espectro de FTIR não são visíveis as bandas características dos compostos cíclicos do tipo $(\text{SiO})_4$ e $(\text{SiO})_6$.

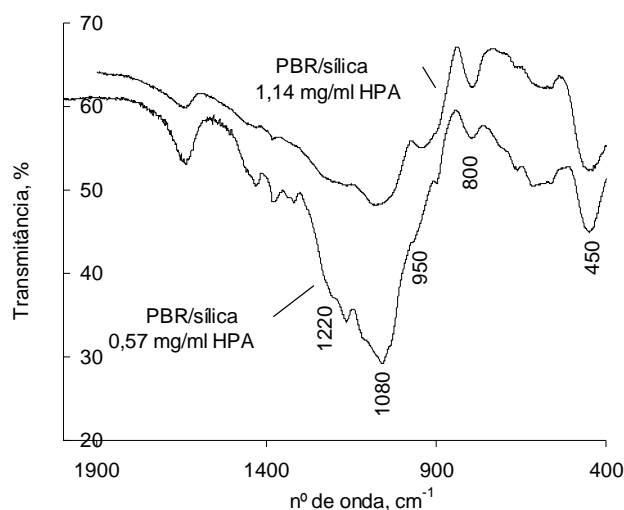


Figura 9.25. Espectro de FTIR dos híbridos PBR/silica com 0.57 e 1.14mg/ml de HPA.

A caracterização por espectroscopia de RAMAN (Anexo 3 c)) e termogravimetria (Anexo 4 b)) foi realizada para o híbrido PBR/silica com 1.14mg/ml de HPA com resultados idênticos aos observados para o híbrido preparado com 0.57mg/ml de HPA não se verificando variação significativa na estabilidade térmica do híbrido com o aumento da concentração de catalisador.

A análise das curvas DSC (Figura 9.26) permite observar um 1º pico endotérmico a uma temperatura (50-70°C) correspondente à perda de solvente e um segundo pico endotérmico a 318°C e 334°C para os híbridos PBR/silica com 1.14 e 0.57mg/ml de HPA, respectivamente, à mesma temperatura em que se observou a perda de massa correspondente à degradação da celulose.

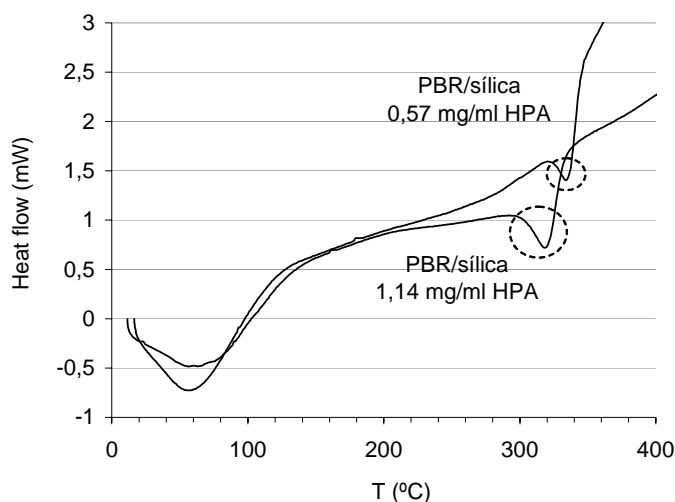


Figura 9.26. DSC da pasta dos híbridos PBR/silica com 0.57 e 1.14mg/ml de HPA.

Atendendo a que se obtêm melhores resultados com pastas refinadas, todo o trabalho futuro de optimização das condições da reacção será feito apenas para as pastas crua refinada, branca refinada e lamas primárias (que não permite incorporações tão elevadas mas implicam a valorização de um resíduo). De salientar que as lamas primárias tratadas, que também participaram no processo de optimização descrito, não foram seleccionadas porque embora incorporem teores de sílica por vezes superiores, não apresentam resultados reprodutíveis em muitos casos.

9.5 EFEITO DO HIDROMÓDULO

O efeito do hidromódulo foi determinado variando a massa de fibra celulósica (mantendo o volume de mistura líquida constante) para os melhores resultados obtidos para as três matérias-primas seleccionadas (Figura 9.27).

Verifica-se que o facto de aumentar a massa de matéria-prima implica um aumento proporcional de massa de SiO_2 no híbrido, mantendo assim a % de SiO_2 constante. Este resultado demonstra que o TEOS estava em excesso na mistura e que por isso o aumento da quantidade de fibras, e consequente aumento da área superficial, permite a deposição de

quantidades superiores de sílica. Estes resultados indicam que se podem sintetizar quantidades superiores de híbridos com a mesma quantidade inicial de TEOS.

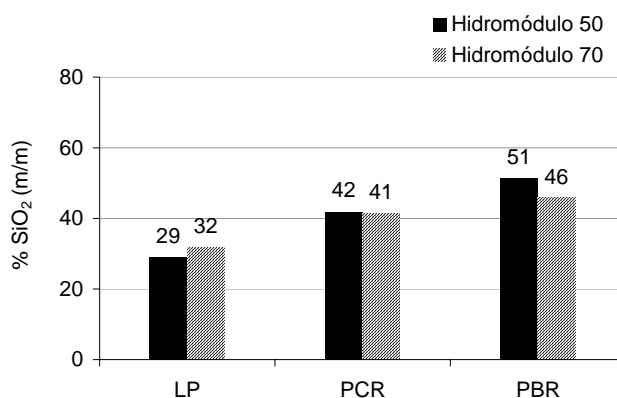


Figura 9.27. % SiO₂ (m/m) para as 3 MP seleccionadas, com variação do hidromódulo para 50.

Para avaliar o possível excesso de TEOS no meio reaccional em materiais preparados com um hidromódulo de 50 seguiram-se duas abordagens distintas: variou-se a quantidade de TEOS adicionado (variando assim a razão EtOH/TEOS) e realizaram-se reacções com reutilização da solução líquida perfazendo o volume, para o novo ciclo, com solução fresca.

No primeiro caso, testaram-se razões EtOH/TEOS (mol/mol) de 45.0, 20.6 e 8.3, em que a última corresponde ao resultado apresentado na Figura 9.27 (20ml de TEOS para 70ml de solução líquida). Os resultados (Figura 9.28) indicam que a % de SiO₂ no híbrido é proporcional à quantidade de TEOS no meio reaccional. Sabendo que a massa de fibra adicionada foi idêntica nos três casos, e por isso a área superficial foi também idêntica, conclui-se que a razão EtOH/TEOS de 8.3mol/mol utilizada desde o início do trabalho permite maior incorporação de SiO₂ no material híbrido, e que o reagente TEOS, em concentrações inferiores, não está presente em excesso.

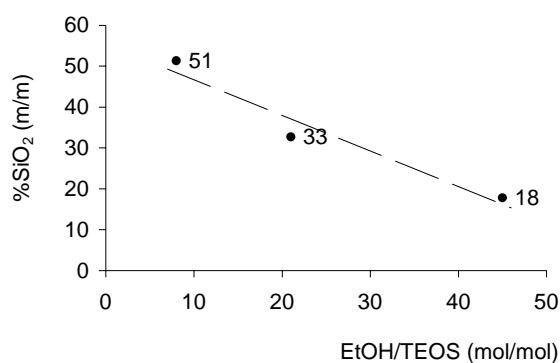


Figura 9.28. % SiO₂ (m/m) no híbrido PBR/sílica em função da razão molar EtOH/TEOS.

Para avaliar o efeito da reutilização da mistura líquida fizeram-se 3 ciclos de reacção, com PBR, perfazendo o volume de mistura líquida em cada ciclo com solução fresca. As condições da reacção foram as resultantes do processo de optimização até então e correspondem a $r = 4.4$, 1.14mg/ml de HPA, hidromódulo de 50 e uma razão EtOH/TEOS de 8.3mol/mol.

Os resultados (Figura 9.29) evidenciam um decréscimo da %SiO₂ (m/m) no híbrido PBR/sílica com o nº de ciclos de reutilização. Experimentalmente verificou-se que, em média, foi necessário adicionar 20ml de solução fresca para perfazer o volume que, segundo os resultados, não permite a reposição das condições reaccionais iniciais (EtOH/TEOS, r , pH) para manter a %SiO₂ (m/m) nos 3 híbridos finais.

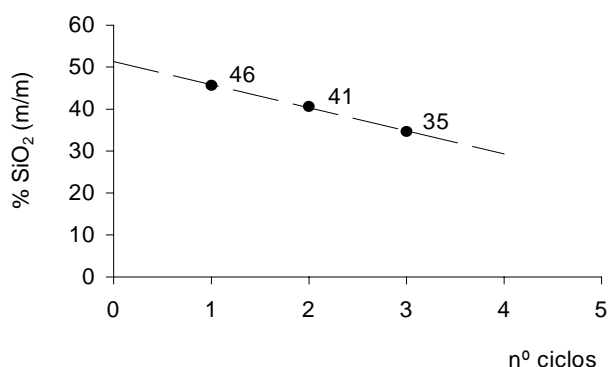


Figura 9.29. % SiO₂ (m/m) para o híbrido PBR/sílica: 3 ciclos de reutilização.

Destes resultados é possível concluir que razões molares EtOH/TEOS de 8.3 não constituem um excesso de precursor químico, sendo no entanto possível reutilizar a solução líquida para reacções posteriores com a devida compensação volumétrica. A compensação feita apenas com solução fresca provocou uma diminuição da %SiO₂ (m/m) com o aumento do nº de ciclos pelo que, pode ser necessário aumentar a concentração de TEOS da solução utilizada para perfazer o volume da mistura.

Finalmente, testou-se o efeito da temperatura na síntese dos materiais com base em LP, PCR e PBR.

9.6 EFEITO DA TEMPERATURA

Testaram-se temperaturas de reacção de 30 e 40°C para os materiais indicados anteriormente. No entanto, observou-se que ao fim de 24h de reacção todas as matérias-primas tinham ultrapassado o tempo de gelificação, com excepção da PBR a 30°C. Assim, foram realizadas experiências a 30°C com LP e PCR mas com redução do tempo de pré-hidrólise e de reacção para 4h cada (Figura 9.30).

Verifica-se que ao fim de 8h (4h de pré-hidrólise + 4h de reacção) se conseguem incorporar teores de sílica idênticos aos observados à temperatura ambiente para 24+24h, no caso das LP e PCR. A reacção com a PBR não se mostrou tão dependente da temperatura, como as outras matérias-primas.

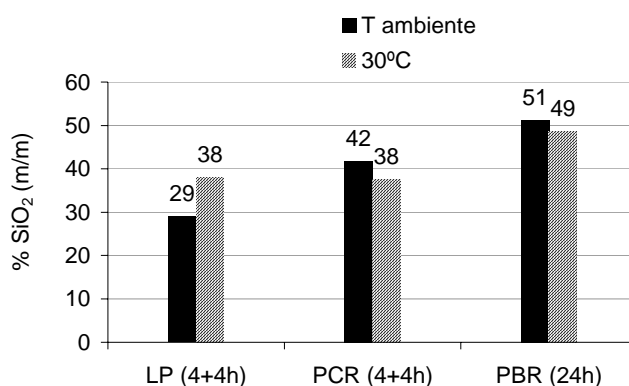


Figura 9.30. % SiO₂ (m/m) a 30°C: 24h reacção sem pré-hidrólise para a PBR, e 4h de pré-hidrólise e 4h de reacção para as LP e PCR.

As diferenças observadas com a temperatura deverão ser devidas a aumentos na velocidade das reacções envolvidas, permitindo que num espaço de tempo mais curto se obtenham materiais com teores de SiO_2 elevados. O melhor resultado deverá corresponder a um compromisso económico e energético.

Em resumo, conclui-se que os materiais híbridos preparados com base em pasta branca refinada incorporam teores de sílica superiores às outras matérias-primas e que as melhores condições são: $r = 4.4$, 1.14mg/ml de HPA, hidromódulo de 50 e uma razão EtOH/TEOS de 8.3 mol/mol. Estes materiais apresentam a vantagem da sua preparação poder ser realizada à temperatura ambiente, sem diminuição do teor da fase inorgânica, uma vez que a sua síntese não é significativamente influenciada pela temperatura.

Em seguida, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais. Como matéria-prima foi utilizada a pasta branca refinada, pelos motivos apresentados anteriormente, e as lamas primárias que, apesar de não incorporar % SiO_2 tão elevadas, representam a valorização de um resíduo industrial.

10 PROPRIEDADES DE MATERIAIS HÍBRIDOS CELULOSE/SÍLICA

Em materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico sintetizados pelo método sol-gel, a alteração do precursor químico ou do composto orgânico, pode implicar alterações muito significativas nas propriedades dos materiais. Um exemplo é a substituição parcial do precursor TEOS por um precursor com uma cadeia carbonada, o trietoxioctilsilano (TEOcS). Segundo Kusakabe *et al.* (1999) os grupos substituintes alquila aumentam a densidade electrónica do silício, aumentando consequentemente, em meio ácido, a velocidade de hidrólise. As alterações da cinética das reacções envolvidas no método sol-gel reflectem-se posteriormente nas propriedades do material híbrido final.

Nesta última fase do trabalho avaliaram-se as propriedades de materiais híbridos celulose/sílica.

A avaliação destas propriedades baseou-se na realização de ensaios de resistência à flexão (para avaliação das propriedades mecânicas), de condutividade térmica (para avaliação das propriedades térmicas) e de estabilidade dimensional.

Testaram-se três materiais híbridos diferentes: dois dos materiais foram preparados com PBR e o terceiro com LP. Utilizaram-se duas formulações diferentes para os materiais com PBR: o primeiro foi preparado a partir do TEOS nas condições que resultaram do processo de optimização anterior (condições experimentais na Tabela 10.1) e o segundo a partir do TEOS e do TEOcS (trietoxioctilsilano), em que se substituíram 3.7% (v/v) de TEOS por TEOcS. O material preparado a partir das LP também foi preparado nas condições da Tabela 10.1.

Tabela 10.1. Condições experimentais e composição dos materiais híbridos preparados para avaliação das suas propriedades.

H ₂ O/TEOS (mol/mol)	4.4
EtOH/TEOS (mol/mol)	8.3
[HPA] (mg/ml)	0.57
T (°C)	~20
Tempo de reacção (h)	24
M (pasta ou lama) (g)	80
Hidromódulo	50
Sem pré-hidrólise	
% SiO ₂ (m/m) no híbrido PBR+TEOS	55
% SiO ₂ (m/m) no híbrido PBR+TEOS+TEOcS	54
% SiO ₂ (m/m) no híbrido LP+TEOS	30
Densidade (g/cm ³) da placa PBR+TEOS	0.74
Densidade (g/cm ³) da placa PBR+TEOS+TEOcS	0.81
Densidade (g/cm ³) da placa LP+TEOS	0.67
Densidade (g/cm ³) da placa PBR	0.46

10.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Os materiais cerâmicos são geralmente frágeis (fracturam sem cedência plástica) e quebradiços e são pouco tolerantes a acumulação de tensões. A presença de uma fase cerâmica nos materiais híbridos preparados implicou que a resistência mecânica tenha sido avaliada por medição da resistência à flexão, de forma análoga aos materiais cerâmicos (Smith, 1998).

O equipamento utilizado mede a força necessária para que ocorra ruptura do provete por flexão. A resistência à flexão é definida como a tensão máxima que o material suporta (f_m , MPa), calculada pela equação (Norma EN 310):

$$f_m = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot l}{2 \cdot b \cdot e^2}$$

Equação 10.1. Cálculo da resistência à flexão.

em que F_{max} é a carga de rotura (N), l é a distância entre os pontos de apoio usada no ensaio de flexão (mm), b é a largura do provete (mm) e e a espessura do provete (mm).

A análise dos valores obtidos para a resistência à flexão (Figura 10.1) permite verificar o efeito benéfico da presença de uma fase inorgânica no material híbrido.

O híbrido com base em LP não apresenta um aumento de f_m tão significativo como os outros híbridos, não devendo esta diferença ser atribuída à qualidade estrutural da matéria-prima mas sim ao baixo teor de SiO_2 incorporado (20%) em relação aos híbridos PBR/sílica.

Enquanto que as placas constituídas apenas por PBR possuem um f_m de 2.05MPa, as placas de híbridos com TEOS ou TEOS+TEOcS apresentam uma resistência 67 e 162% superior, respectivamente. Destes resultados conclui-se que os materiais híbridos PBR/sílica em placa têm uma resistência mecânica muito superior à matéria-prima inicial.

De salientar a diferença observada nas placas correspondentes aos híbridos PBR+TEOS e PBR+TEOS+TEOcS. A presença de grupos com cadeias C_8 na estrutura da fase inorgânica implica a existência de lacunas na rede. Estas lacunas poderão conferir à estrutura uma rigidez menor sendo necessária uma força superior para que ocorra ruptura por flexão.

Conclui-se que o material híbrido PBR+TEOS+TEOcS é o mais resistente mecanicamente.

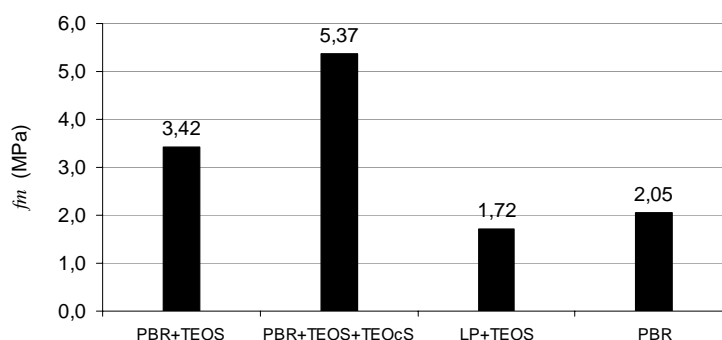


Figura 10.1. Resistência à flexão de materiais híbridos celulose/sílica.

De salientar que as placas de materiais híbridos foram preparadas com dimensões 20x20cm e os provetes utilizados nestes ensaios tinham, como foi já referido na secção 7.5, dimensões 3x11cm, pelo que se cortaram 9 provetes dos quais quatro (escolhidos aleatoriamente) foram utilizados no ensaio. Este facto é importante na análise dos resultados uma vez que, como se verifica no Anexo 5, os resultados para os vários provetes, de cada amostra, são por vezes dispersos permitindo concluir que as placas preparadas não são satisfatoriamente homogéneas. Na preparação das placas, antes do processo de prensagem a suspensão é filtrada num formador como foi referido na secção 6.2. A eliminação de grande parte da solução líquida é feita no formador com uma pré-prensagem manual que não deverá ser suficientemente homogénea em toda a área da placa.

10.2 ENSAIOS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Os materiais cerâmicos têm geralmente baixas condutividades térmicas e são bons isolantes térmicos devido à ausência de electrões de condução (Smith, 1998). A presença de uma fase cerâmica nos híbridos preparados justifica a avaliação da sua condutividade térmica.

Inicialmente testou-se o efeito da densidade dos materiais híbridos com base em PBR (entre 0.2 e 0.6g/cm³) na condutividade térmica dos mesmos. Os resultados variaram entre 0.08 e 0.11W/mK embora não tenha sido possível estabelecer uma relação entre a condutividade térmica e a densidade. Assim pode dizer-se que, nesta gama, a condutividade térmica é independente da densidade do material. A Figura 10.2 resume os resultados obtidos para os híbridos e para a PBR (densidades indicadas na Tabela 10.1), em que se verifica um aumento da condutividade térmica com a presença da fase inorgânica. No entanto, a comparação com materiais comerciais (Tabela 10.2) como o tijolo usado em isolamentos que tem uma condutibilidade térmica de 0.15W/mK, permite concluir que o híbrido PBR/sílica tem potencial como isolante térmico. De salientar novamente as diferenças observadas entre os híbridos PBR/sílica e LP/sílica. Verifica-se novamente que uma diminuição na %SiO₂ no híbrido LP/sílica implica uma aproximação ao comportamento da PBR inicial.

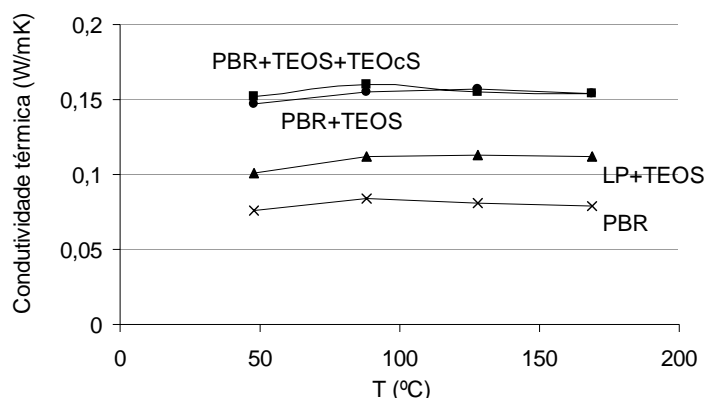


Figura 10.2. Condutividade térmica de materiais híbridos celulose/sílica.

Tabela 10.2. Condutividade térmica de alguns materiais*.

Material	Condutividade térmica (W/m K)
Vidro	0.8
Fibra de vidro	0.04
Tijolo (isolante)	0.15
Tijolo (vermelho)	0.6
Cortiça (placa)	0.04
Madeira	0.12-0.04

* Adaptado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/thrcn.html>

10.3 ESTABILIDADE DIMENSIONAL DE MATERIAIS HÍBRIDOS CELULOSE/SÍLICA

A alteração das dimensões de provetes dos materiais híbridos celulose/sílica em água foi avaliada e os resultados estão resumidos na Figura 10.3 (no Anexo 6 está representada a tabela com todos os dados necessários para o cálculo).

Observa-se que a PBR inicial, quando submersa durante 24h, sofre um aumento de volume de 59% e absorve 235% de água. Os híbridos PBR+TEOS e PBR+TEOS+TEOcS apresentam uma estabilidade dimensional superior reduzindo muito significativamente a

variação dimensional e a quantidade de água absorvida, destacando-se o híbrido PBR+TEOS+TEOcS que, como seria de esperar devido à presença de cadeias carbonadas hidrofóbicas, é o material mais resistente à humidade e com uma variação dimensional quase nula.

O híbrido LP/sílica, apesar de conter 30% de SiO₂ (m/m), sofre um aumento de volume ainda superior (92%) e absorve 254% de H₂O. Deste resultado conclui-se que as LP são menos resistentes à humidade devendo a capacidade de absorção de água ser fortemente influenciada pelo elevado teor de finos (ver secção 8.6).

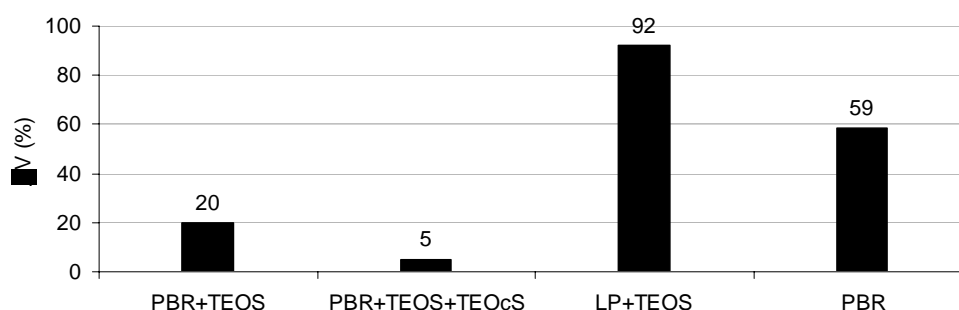


Figura 10.3. Estabilidade dimensional de materiais híbridos celulose/sílica.

Em resumo, a avaliação de algumas propriedades de três híbridos formulados em condições de síntese optimizadas, permitiu verificar que:

(a) a incorporação de sílica nas fibras celulósicas aumenta a resistência mecânica dos materiais e de uma forma mais acentuada com a incorporação de cadeias carbonadas alifáticas, que ao introduzir lacunas na rede inorgânica conferem ao material híbrido uma maior resistência à flexão,

(b) a condutividade térmica dos materiais híbridos é ligeiramente superior à observada para a matéria-prima, mas por comparação com materiais comerciais, os híbridos são materiais promissores como isolantes térmicos,

(c) os materiais híbridos apresentam uma estabilidade dimensional muito superior à matéria-prima, com especial ênfase para o híbrido PBR+TEOS+TEOcS que, devido à presença de cadeias carbonadas alifáticas, torna o material muito mais hidrofóbico.

10.4 OUTRAS PROPRIEDADES E EVENTUAIS APLICAÇÕES DE MATERIAIS HÍBRIDOS CELULOSE/SÍLICA

As placas preparadas para avaliação das propriedades mencionadas anteriormente foram conformadas num formador ($20 \times 20 \text{ cm}^2$), como indicado na secção 6.2. Este equipamento permite, por um sistema de ar comprimido, a preparação de placas com densidades muito baixas e por isso com potencial utilização para isolamentos acústicos. A realização de ensaios para avaliar estas potencialidades implicam a preparação de grandes quantidades de material, que consequentemente envolvem um vasto consumo de reagentes, para além da necessidade de equipamentos com dimensões superiores às disponíveis no laboratório.

Numa tentativa de realizar ensaios com provetes de maior dimensão foram preparadas algumas placas (Figura 10.4) com base em pasta branca refinada e lamas primárias, nas mesmas condições descritas para as placas preparadas para avaliação das propriedades mecânicas e térmicas, ainda que com dimensões muito inferiores às que seriam necessárias para realizar os ensaios acústicos, que permitiram comprovar a capacidade de preparação de materiais híbridos com densidades próximas de 0.3 g/ml . Estes materiais deverão constituir uma alternativa promissora para isolamentos acústicos.



Figura 10.4. Placas de híbridos de baixa densidade com base em pasta branca refinada (esquerda) e lamas primárias (direita).

Foram preparados com sucesso materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico com base em fibras de celulose e alcóxidos de silício por processos sol-gel, a partir de diferentes fontes de celulose: lamas primárias, pasta crua (com e sem refinação) e pasta branca (com e sem refinação) de uma indústria de produção de pasta de papel kraft de *Eucalyptus globulus*.

As fontes de fibra celulósica foram caracterizadas física, química e morfologicamente. Ao nível morfológico, a análise de imagens obtidas por microscopia óptica e electrónica de varrimento permitiram comprovar que as lamas primárias são constituídas por fibras celulósicas idênticas às outras pastas embora sejam detectadas partículas escuras (imagem de microscópio óptico), cinzas, que darão a coloração escura às lamas, e que nas imagens de SEM aparecem como agregados de partículas.

Por análise biométrica obtiveram-se resultados típicos para pastas de *Eucalyptus globulus* (ex: comprimento das fibras L_A máx de 0.59mm) e verificou-se que as lamas primárias apresentam resultados idênticos, com excepção para o comprimento das fibras que, contrariamente ao que seria esperado, é ligeiramente superior (comprimento das fibras L_A máx de 0.63mm). A determinação do índice de retenção de água evidenciou o carácter hidrofóbico das lamas com uma diminuição acentuada do WRV.

Atendendo a que a reactividade das matérias-primas depende da sua composição química e física foi feita a identificação e quantificação dos principais componentes que as constituem. O teor de cinzas, determinado por calcinação, das lamas primárias (18%, m/m) é muito superior ao observado para as pastas (máx. de 1.6%) o que justificou uma lavagem em dois estágios para remoção de cinzas obtendo-se uma amostra com apenas 0.23% de material inorgânico.

A caracterização química e física das matérias-primas permitiu comprovar que quer ao nível da cristalinidade como do grau de polimerização as fibras celulósicas das lamas primárias são idênticas às das pastas, embora contenham teores superiores de lenhina residual.

Os materiais preparados pelo método sol-gel são dependentes de um grande número de parâmetros processuais, dos quais se destacam a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$, o tipo de catalisador, o pH da mistura reaccional, o impedimento estereoquímico, o efeito indutivo e o tipo de solvente. A análise dos resultados evidencia comportamentos bastante distintos consoante a alteração dos parâmetros processuais e a fonte de celulose. De todas as matérias-primas testadas, a pasta branca refinada é a que incorpora teores de sílica superiores sem necessidade de uma pré-hidrólise do precursor químico, como acontece com as outras matérias-primas. No entanto, os materiais híbridos com base em laminas primárias devem ser sempre considerados uma vez que, embora contenham teores de sílica inferiores, implicam a valorização de um resíduo industrial.

A utilização do ácido fosfotúngstico como catalisador demonstrou, para os híbridos preparados com PBR, ser mais eficiente que o ácido mineral estudado, o HCl, no sentido em que permitiu a incorporação de teores de sílica superiores, com a vantagem acrescida de não ser volátil.

A alteração da composição da mistura $\text{TEOS}+\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{Catalisador}$ foi realizada por variação da quantidade de H_2O e da massa e tipo de catalisador, separadamente, tendo-se verificado que as condições experimentais que maximizam o teor de sílica incorporado nas fibras celulósicas correspondem a uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 4.4, com 0.57mg/ml de HPA, com um hidromódulo de 50 e uma razão molar EtOH/TEOS de 8.3.

O híbrido PBR/sílica preparado nestas condições apresenta ainda a grande vantagem de ser sintetizado à temperatura ambiente, uma vez que não se verificou um aumento no teor de sílica com a temperatura.

A análise química e estrutural dos materiais híbridos PBR/sílica foi baseada em várias técnicas tendo-se observado por análise de imagem a presença de sílica gerada *in situ* na forma de filme e agregados à superfície das fibras. Verificou-se, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , que a rede inorgânica é composta essencialmente por unidades cíclicas interligadas por pontes de oxigénio com alguns segmentos lineares e que, o aumento da massa de catalisador, provocou o aparecimento de espécies menos ramificadas com grupos OEt resultantes da hidrólise incompleta do TEOS que podem implicar uma maior instabilidade química do material híbrido.

A interação celulose/sílica demonstrou aumentar a estabilidade térmica do material híbrido como foi comprovado por análise térmica onde se observa um aumento na temperatura de degradação do híbrido ($\sim 345^{\circ}\text{C}$) em relação à pasta inicial ($\sim 305^{\circ}\text{C}$).

Em materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico sintetizados pelo método sol-gel, a alteração do precursor químico pode implicar alterações muito significativas nas propriedades dos materiais. Prepararam-se três materiais híbridos diferentes: o primeiro foi preparado com pasta branca refinada e TEOS nas condições que resultaram do processo de otimização anterior; no segundo substituíram-se 3.7% (v/v) de TEOS por TEOcS; e o terceiro foi preparado a partir das lamas primárias nas mesmas condições que o primeiro.

Concluiu-se que a incorporação de sílica nas fibras celulósicas aumenta a resistência mecânica dos materiais em geral, embora o híbrido com base em LP não apresente um aumento tão significativo como os outros híbridos devido ao baixo teor de SiO_2 incorporado (30%). Enquanto que as placas constituídas apenas por PBR possuem uma resistência à flexão de 2.05MPa, as placas de híbridos com TEOS ou TEOS+TEOcS apresentam uma resistência 67 e 162% superior, respectivamente, comprovando que a interação celulose/sílica aumenta a resistência mecânica dos híbridos e que a incorporação de cadeias carbonadas alifáticas, que introduzem lacunas na rede inorgânica, conferem ao material uma resistência à fractura em flexão ainda superior.

As propriedades térmicas foram avaliadas por medição da condutividade térmica dos materiais tendo-se verificado um aumento em relação à matéria-prima (0.076-0.084W/mK entre $48\text{-}169^{\circ}\text{C}$), mas que por comparação com materiais comerciais como o tijolo usado em isolamentos que tem uma condutibilidade térmica de 0.15W/mK, permitem considerar os híbridos como materiais promissores como isolantes térmicos.

Para além de uma elevada resistência mecânica e térmica, os materiais preparados demonstraram ser dimensionalmente mais estáveis que a matéria-prima inicial. Verificou-se que os híbridos PBR+TEOS e PBR+TEOS+TEOcS reduzem muito significativamente a variação dimensional e a quantidade de água absorvida, destacando-se o híbrido PBR+TEOS+TEOcS que, como seria de esperar devido à presença de cadeias carbonadas hidrofóbicas, é o material mais resistente à humidade e com uma variação dimensional quase nula. O híbrido LP/sílica, apesar de conter 30% de SiO_2 (m/m), sofre um aumento de volume muito significativo (92%) e absorve 254% de H_2O de onde se pode concluir que as

LP são menos resistentes à humidade devido a capacidade de absorção de água ser fortemente influenciada pelo elevado teor de finos.

Após realização do trabalho surgem algumas propostas de trabalho futuro.

Os bons resultados obtidos em termos de propriedades dos materiais preparados com uma mistura de TEOS e TEOcS sugerem que a introdução de cadeias alifáticas em materiais híbridos preparados com base em lamelas primárias possam constituir uma alternativa para melhorar significativamente as propriedades destes materiais, uma vez que aumentariam quer a estabilidade dimensional quer a resistência mecânica à flexão.

A melhora observada nas propriedades mecânicas, na estabilidade dimensional e na resistência térmica dos híbridos indicia a possível utilização destes, por exemplo, na construção civil. No entanto, para além das propriedades avaliadas, uma vez que se verificou ser possível preparar materiais de baixa densidade, seria interessante realizar ensaios acústicos para os materiais híbridos celulose/sílica. Sugere-se ainda a realização de ensaios para avaliação da resistência ao fogo pois espera-se que a presença de sílica confira maior resistência à celulose.

Estes materiais poderão ser ainda promissores para substituição parcial de materiais de embalagem, devido à resistência mecânica e térmica que possuem, bem como a estabilidade dimensional e resistência à humidade que revelaram.

A utilização de processos sol-gel para sintetizar uma fase inorgânica *in situ* sugere uma versatilidade interessante devido à forte influência das variáveis experimentais envolvidas, bem como da vasta gama de precursores químicos existentes, permitindo sintetizar materiais muito diferentes com manipulação das suas propriedades químicas, físicas e morfológicas.

- Alen, R. (1999) Structure and chemical composition of wood *in* Papermaking Science and Technology. ed. Per Stenius e Heikki Pakarinen. Fapet Oy. 3. 12.
- Alié, C.; Pirard, R.; Pirard, J-P. (2002) The role of the main silica precursor and the additive in the preparation of low-density xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 311. 304.
- Anedda, A.; Carbonaro, C. M.; Clemente, F.; Corda, L.; Corpino, R.; Ricci, P. C. (2003) Surface hydroxyls in porous silica: a RAMAN spectroscopy study. *Materials Science and Engineering C*. 23. 1069.
- ASTM C-518-91 (1991) Standard test method for steady-state heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus. ASTM International.
- ASTM E-1530-93 (1993) Standard test method for evaluating the resistance to thermal transmission of thin specimens of materials by the guarded heat flow meter technique. ASTM International.
- ASTM D 1037-93 (1995) Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials. ASTM International.
- Bamber, R. K. (1985) The wood anatomy of eucalypts and papermaking. *Appita*. 38(3). 210.
- Bange, K. (1998) Characterization of oxide layers deposited by sol-gel. *Key Engineering Materials*. 50. 21.
- Biermann, C. J. (1996) *Handbook of Pulping and Papermaking*. Academic Press. 2^a ed.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. (1990) *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Caruso, R. A.; Antonietti, M. (2001) Sol-Gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of Materials*. 13. 3272.

- Carvalho, M. G. (1999) Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra.
- Chen, W.; Feng, H.; He, D.; Ye, C. (1998) High Resolution Solid State NMR and DSC Study of Poly(ethylene glycol)-Silicate Hybrid Materials via Sol-Gel Process. *Journal of Applied Polymer Science*. 67. 139.
- Chiang, C. L.; Ma, C. C. M. (2004) Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 83. 207.
- Newaz, G. H. (1993) Polymer-Matrix Composites *in* Materials Science and Technology: A comprehensive treatment. ed. T. W. Chou. VCH. 13. 89.
- Clayton, D.; Easty, D.; Einspahr, D.; Lonsky, W.; Malcolm, E.; McDonough, T.; Schroeder, L.; Thompson, N. (1989) Chemistry of Alkaline Pulping *in* Pulp and Paper Manufacture-Alkaline Pulping. Joint Executive Committee of the Vocational Educational Committees of the Pulp and Paper Industry. 5. 1.
- Curran, M.; Stiegman, A. E. (1999) Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 249. 62.
- Emerton, H. W. (1980) The fibrous raw materials of paper *in* Handbook of Paper Science: The Raw materials and Processing of Papermaking. Elsevier Scientific Publishing Company. 1. 91.
- EN 310 (1993) Wood-based panels – Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. CEN. 7p.
- Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C.; Silva, A. M. S.; Domingues, P. M.; Amado, F. M. L.; Robert, D.; Faix, O. (2001) Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation *Eucalyptus globulus* Wood. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 49. 4252.
- Evtuguin, D. V.; Daniel, A. I. D.; Pascoal Neto, C. (2002) Determination of Hexenuronic Acid and Residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solutions. *Journal of Pulp and Paper Science*. 28(6). 189.

- Evtuguin, D. V.; Tomás, J. L.; Silva, A. M. S.; Pascoal Neto, C. (2003) Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. Carbohydrate Research. 338. 597.
- Fardad, M. A.; Yeatman, E. M.; Dawney, E. J. C.; Green, M.; Horowitz, F. (1995) Effects of H₂O on structure of acid-catalysed SiO₂ sol-gel films. Journal of Non-Crystalline Solids. 183. 260.
- Fengel, D.; Wegener, G. (1984) Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter.
- Ferreira, P. (2000) Estudos de pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra.
- Fidalgo, A.; Nunes, T. G.; Ilharco, L. M. (2000) The Structure of Hybrid Gels by Drift and NMR Spectroscopies. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 19. 403.
- Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2003a) Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: I-The Role of the Precursor Solution's Ageing. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 26. 363.
- Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2003b) Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: II-The Role of the Solvent. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 26. 357.
- Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. (2004) Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. Chemistry – A European Journal. 10. 392.
- French, A. D.; Battista, O. A.; Cuculo, J. A.; Gray, D. G. (1993) Cellulose in Encyclopedia of Chemical Technology. ed. Kirk-Ohmer. John Wiley & Sons. 5. 476.
- Gallardo, J.; Galliano, P.; Duran, A. (2000) Thermal Evolution of Hybrid Sol-Gel Silica Coatings: A Structural Analysis. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 19. 393.
- Greil, P. (2001) Biomorphous ceramics from lignocellulosics. Journal of the European Ceramic Society. 21.105.

- Haas, K. H.; Wolter, H. (1999) Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER (R) s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 4 (6). 571.
- Haas, K. H. (2000) Hybrid inorganic-organic polymers based on organically modified Si-alkoxides. *Advanced Engineering Materials*. 9. 571.
- Hakkila, P. (1999) Structure and properties of wood and woody biomass *in* *Papermaking Science and Technology*. ed. Seppo Kellomäk. Fapet Oy. 2. 117.
- Hench, L. L.; Orefice, R. (1997) Sol-gel technology *in* *Encyclopedia of Chemical Technology*. ed. Kirk-Othmer. John Wiley & Sons. 4^aed. 22. 497.
- Hynninen, P. (1999) Effluent treatment *in* *Papermaking Science and Technology*. ed. Pertti Hynninen. Fapet Oy. 19. 57.
- Hon, D. N. (1994) Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose*. 1. 1.
- Hon, D. N. (1996) Functional Natural Polymers: A new dimensional creativity in lignocellulosic chemistry *in* *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. ed. David N. –S. Hon. Marcel Dekker. 1.
- Huang, W. L.; Cui, S. H.; Liang, K. M. ; Yuan, Z. F. ; Gu, S. R. (2002) Evolution of pore and surface characteristics of silica xerogels during calcining. *Journal of Physics and Chemistry*. 63. 645.
- Innocenzi, P.; Brusatin, S. (2004) A comparative FTIR study of thermal and photopolymerization processes in hybrid sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 333. 137.
- Ioelovich, M. Ya.; Veveris, G. P. (1987) The determination of the degree of cristallinity of cellulose by x-ray diffraction methods. *Khimiya Drevesing*. 5. 72.
- ISO 638 (1978) Pulps- Determination of dry matter content. International Standard Organization. 2p.
- ISO 5351-1 (1981) Cellulose en solutions diluées-Détermination de l'indice de viscosité limite-Partie 1: Méthode utilisant une solution de cupri-éthylène-diamine. International Standard Organization. 11p.
- IT-52/95 (1995) Capacidade de absorção de água (water retention value-WRV). RAIZ. 5p.

- Jayme, G. (1958) Determination and significance of Water Retention Value. *Tappi*. 41(11). 180A.
- Juangvanich, N.; Mauritz, K. A. (1998) Polyethersulfone-[Silicon Oxide] Hybrid Materials via in situ Sol-Gel Reactions for Tetra-Alkoxysilanes. *Journal of Applied Polymer Science*. 67. 1799.
- Kelley, S. S.; Filley, J.; Greenberg, A. R.; Peterson, R.; Krantz, W. B. (2002) Chemical modification of cellulose acetate with titanium isopropoxide. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 7(1-2). 162.
- Kellomäki, S. (1999) Trees, forests, and the forest ecosystems *in* Papermaking Science and Technology. ed. Seppo Kellomäki Fapet Oy. 2. 21.
- Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. (1998) Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and analytical methods. Wiley-VCH. 1.
- Kozhevnikov, I. V. (1995) Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis. *Catalysis Reviews*. 37(2). 311.
- Krassig, H. A. (1993) Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. Gordon and Breach Science Publishers. 11.
- Kusakabe, K.; Sakamoto, S.; Saie, T.; Morooka, S. (1999) Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes. *Separation and Purification Technology*. 16. 139.
- Langkilde, F. W.; Svantesson, A. (1995) Identification of celluloses with Fourier-Transform (FT) mid-infrared, FT-RAMAN and near-infrared spectrometry. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*. 13. 409.
- Lazarin, A. M.; Gushikem, Y. (2002) Nitrogen containing organosilicon bonded an Al₂O₃-cellulose acetate hybrid material: Preparation, characterization and use for adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from ethanol solutions. *Brazilian Chemical Society*. 13(1). 88.
- Lumiainen, J. (1998) Refining of chemical pulp *in* Papermaking Science and Technology. ed Hannu Paulapuro. Fapet Oy. 8. 87.

- Mansur, H. S.; Vasconcelos, W. L.; Lenza, R. F. S.; Orefice, R. L.; Reis, E. F.; Lobato, Z. P. (2000) Sol-gel sílica based networks with controlled chemical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273. 109.
- Matias, L.; Santos, C.; Reis, M.; Gil, L. (1997) Declared value for the thermal conductivity coefficient of insulating corkboard. *Wood Science and Technology*. 31: 355.
- McDonagh, C.; Sheridan, F.; Butler, T.; MacCraith, B. D. (1996) Characterisation of sol-gel derived silica films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 194. 72.
- Meshitsuka, G.; Isogai, A. (1996) Chemical structures of cellulose, hemicelluloses and lignins *in* Chemical modification of lignocellulosic materials. ed. D. N-S Hon. Marcel Dekker. 11.
- Mizuno, N.; Misono, M. (1994) Heteropolyanions in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*. 86. 319.
- Morton, J.; Cantwell, W. J. (1997) Composite Materials *in* Encyclopedia of Chemical Technology. ed. Kirk-Ohmer. John Wiley & Sons. 4^aed. 7. 1.
- Mutter, C.; Bernards, T. N. M.; Peeters, M. P. J.; Lammers, J. H.; Bohmer, M. R. (1998) The effect of the solvent on the cross-link density of SiO₂ coatings. *Thin Solid Films*. 351. 95.
- Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Calefi, P. S.; Serra, O. A. (1999) Functionalized silica synthesized by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 247. 124.
- Oh, J.; Imai, H.; Hirashima, H. (1998) Direct deposition of silica films using silicon alkoxide solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 241. 91.
- Oliveira, F. C.; Schneider, J.; Siervo, A.; Landers, R.; Plepis, A. M. G.; Pireaux, J-J.; Rodrigues-Filho, U. P. (2002) Micro- and nanocomposites of Keggin heteropolymetalates in cellulose esters. *Surf. Interface Anal.* 34. 580.
- Page, D. H., Seth, R. S., Jordan, B. D., et al. (1985) Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibers, their origin, measurements and significance. *Transactions of the Eighth Fundamental Research Symposium*. United Kingdom. 1. 183.

- Pascoal Neto, C.; Seca, A.; Fradinho, D.; Coimbra, M. A.; Domingues, F.; Evtuguin, D.; Silvestre, A.; Cavaleiro, J. A. S. (1996) Chemical composition and structural features of the macromolecular components of *Hibiscus cannabinus* grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*. 5. 189.
- Pascoal Neto, C.; Evtuguin, D. (2004) Componentes macromoleculares da madeira: composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta para papel *in* Química de Polímeros. Imprensa da Universidade de Coimbra. 545.
- Pascoal Neto, C.; Silvestre, A. J. D.; Evtuguin, D. V.; Freire, C. S. R.; Pinto, P. C. R.; Santiago, A. S. (2004) Bulk and surface composition of ECF bleached hardwood kraft pulp fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 19(4). 512.
- Portugal, I.; Magina, S.; Batista, M. A.; Evtuguine, D. (2003) Cellulose/Sílica Hybrids Prepared by a Catalytic Sol-Gel Process. O-10.1-002, 4th European Congress on Chemical Engineering, Granada-Spain.
- Primeau, N.; Vautey, C.; Langlet, M. (1997) The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films*. 310. 47.
- Proniewicz, L. M.; Paluszkiwicz, C.; Birczynska, A. W.; Majcherczyk, H.; Baranski, A.; Konieczna, A. (2001) FT-IR and FT-RAMAN study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*. 596. 163.
- Reeve, D. W. (1989) Bleaching Technology *in* Pulp and Paper Manufacture-Alkaline Pulping. Joint Executive Committee of the Vocational Educational Committees of the Pulp and Paper Industry. 5. 391.
- Rubio, F.; Rubio, J.; Oteo, J. L. (1997) A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels. *Thermochimica Acta*. 307. 51.
- Shatalov, A. A., Evtuguin, D. V. e Pascoal Neto, C. (1999) (2-*O*- α -D-Galactopyranosyl-4-*O*-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*. 320. 93.
- Shojaie, S. S.; Rials, T. G.; Kelley, S. S. (1995) Preparation and characterization of cellulose acetate organic/inorganic hybrid films. *Journal of Applied Polymer Science*. 58. 1263.

- Sjöström, E. (1981) *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. Academic Press.
- Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. (1998) *An Introduction to Infrared Spectrometry in Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt Brace & Company. 380.
- Smith, W. F. (1998) *Materiais Cerâmicos in Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. McGraw-Hill. 581.
- Stenius, P. (1999) Macromolecular, surface, and colloid chemistry *in Papermaking Science and Technology*. ed. Per Stenius e Heikki Pakarinen. Fapet Oy. 3. 173.
- T 236 cm-85 (1985) Kappa number of pulp. Tappi. 3p.
- T 211 om-93 (1993) Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Tappi. 3p.
- T 237 om-93 (1993) Carboxyl content of pulp. Tappi. 3p.
- Telysheva, G.; Dizhbite, T.; Arshanitsa, A.; Hrols, J.; Kjaviv, J. (1999) Modification of the properties of pulp fibers for their application in the production of composite materials. *Cellulose Chemistry and Technology*. 33(5-6). 423.
- Tshabalala, M. A.; Kingshott, P.; VanLandingham, M. R.; Plackett, D. (2003) Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*. 88(12). 2828.
- Yano, S. (1994) Preparation and characterization of hydroxypropyl cellulose/silica micro-hybrids. *Polymer*. 35. 5565.
- Yano, S.; Kodomari, M. (1996) Water sorption behaviour of hydroxypropyl cellulose/silica micro-hybrids. *Nihon Reoroji Gakkaishi*. 24. 15.
- Yano, S.; Iwata, K.; Kurita, K. (1998) Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 6(2-3). 75.
- Yoshinaga, I.; Yamada, N.; Katayama, S. (1996a) Synthesis of inorganic-organic hybrids by incorporation of inorganic components into organic polymer using metal alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 6. 151.

- Yoshinaga, I.; Yamada, N.; Katayama, S. (1996b) Synthesis of inorganic-organic hybrids from metal alkoxides and ethyl cellulose. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 435. 481.
- Zhbankov, R. G.; Firsov, S. P.; Buslov, D. K.; Nikonenko, N. A.; Marchewka, M. K.; Ratajczak, H. (2002) Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. *Journal of Molecular Structure*. 614. 117.
- Zoppi, R.A.; Gonçalves, M.C. (2002) Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: morphology, thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*. 84(12). 2196.

ANEXO 1. EXEMPLO DE CÁLCULO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO TEOS (η)

A partir dos resultados de MAS RMN ^{29}Si é possível calcular o grau de substituição (η) do TEOS conhecendo a fracção molar, x_n , de estruturas Q^n determinadas por integração dos sinais do espectro.

Para o híbrido PBR/sílica preparado nas condições reaccionais I a relação entre as áreas correspondentes às estruturas Q^2 , Q^3 e Q^4 detectadas no espectro de MAS RMN ^{29}Si é 0:1:1, respectivamente. Assim a funcionalidade efectiva será calculada da seguinte forma:

$$f_{ef} = \sum_n (x_n \times n) = (0 \times 2) + (1 \times 3) + (1 \times 4) = 7$$

A funcionalidade potencial corresponde ao grau de reticulação máximo em que a rede inorgânica seria totalmente composta por estruturas Q^4 ($Q^2:Q^3:Q^4=0:0:2$):

$$f_{pot} = x_4 \times 4 = 2 \times 4 = 8$$

O grau de substituição (η) do TEOS é calculado da seguinte forma:

$$\eta = \frac{f_{ef}}{f_{pot}} = \frac{7}{8} = 0.875 \quad (88\%)$$

ANEXO 2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

a) Atribuição de bandas de FTIR.

Grupo funcional	Nº de onda, cm ⁻¹	Grupo funcional	Nº de onda, cm ⁻¹
ν O–H (água, SiO–H)	3200-3400 ^{a, b}	Cell-O-Si-O-C	1120-1130 ^a
ν C–H (celulose ou TEOS que não reagiu)	2900 ^a	ν _{as} Si-O-Si	1080 ^c
δ H–O–H (H ₂ O absorvida)	1635-1670 ^c	δ O–H (álcool primário ou secundário)	1000-1150 ^a
δ CH ₂	1426-1430 ^a	Si-O-CH ₂ CH ₃	1080 ^d
δ C–H	1380 ^a	ν C–O)	985-990 ^a
δ O–H (no plano)	1330-1335 ^a	ν Si–O _d (Si–OH e SiO [–])	960 ^d
oop CH ₂	1320 ^a	ν _s Si-O-Si	800 ^c
ν _{as} Si-O-Si	1220 ^a	ν Si-O, δ O-Si-O, δ Si-O-Si (tetrameros cíclicos)	560 ^c
ν C–O (no anel)	1164 ^a	δ Si-O-Si	450 ^{b, e, f, g}

^a Klemm *et al.*, 1998; ^b Brinker e Scherer, 1990; ^c Fidalgo e Ilharco, 2004; ^d Primeau *et al.*, 1997; ^e Nassar *et al.*, 1999; ^f Rubio *et al.*, 1997; ^g Mansur *et al.*, 2000

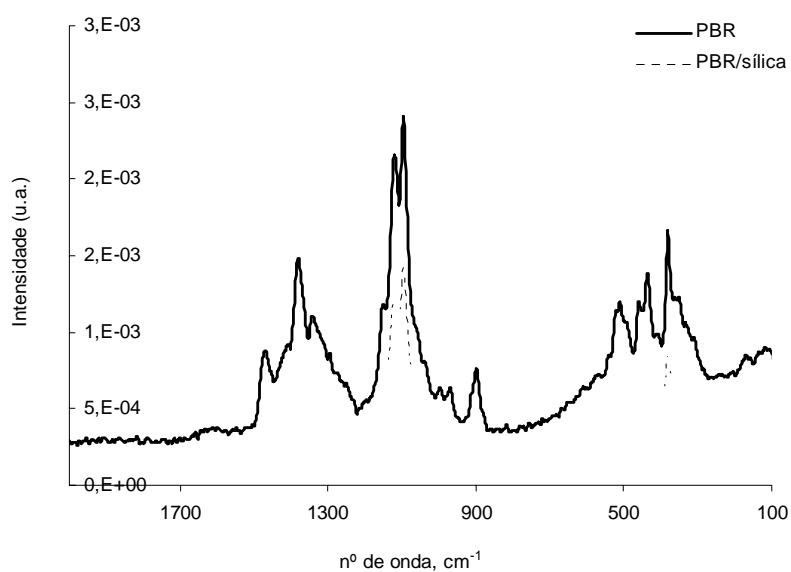
ANEXO 3. ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

a) Atribuição das bandas observadas nos espectros de RAMAN.

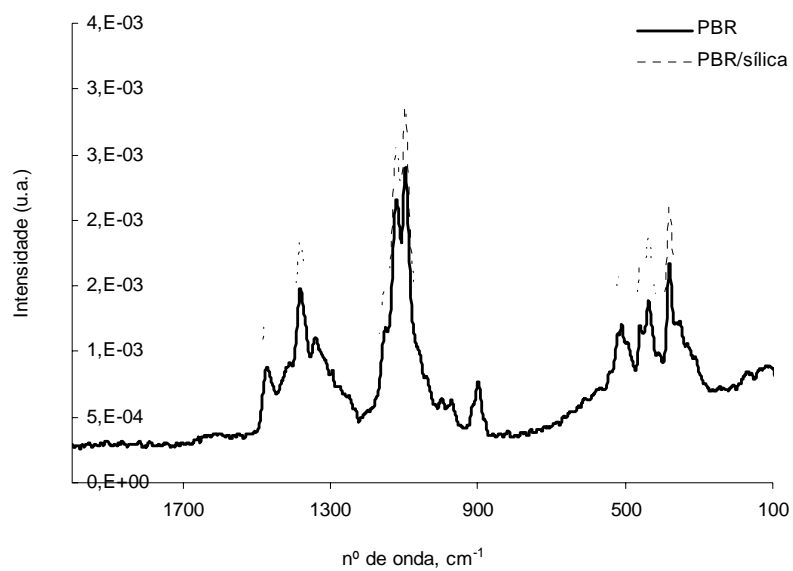
Grupo funcional	Nº de onda, cm^{-1}
ν (OH)	3100-3500 ²
H ₂ O adsorvida	2920, 1460 ³
ν (Si-O-H) _{ponte de hidrogénio com água}	2817, 2262, 1890, 1808, 1131, 939, 844, 704 ³
ν (Si-O-H) _{adjacentes}	2732, 2208, 1366 ³
ν (Si-O-H) _{isolado}	2669 ³
oop (Si-O-H)	2262, 2208, 1890, 1131, 939, 844 ³
δ (H-C-H, O-C-H)	1425 ²
δ (C-O-H, H-C-C)	1316 ²
ν (C-C)	750-850, 900-950, 1000-1200 ¹

¹ Langkilde e Svantesson, 1995; ² Proniewicz *et al.*, 2001; ³ Hench e Orefice, 1997

b) Espectro de RAMAN do híbrido PBR/sílica preparado com 10% de H₂O (m/m) na região 100-2000 cm^{-1}

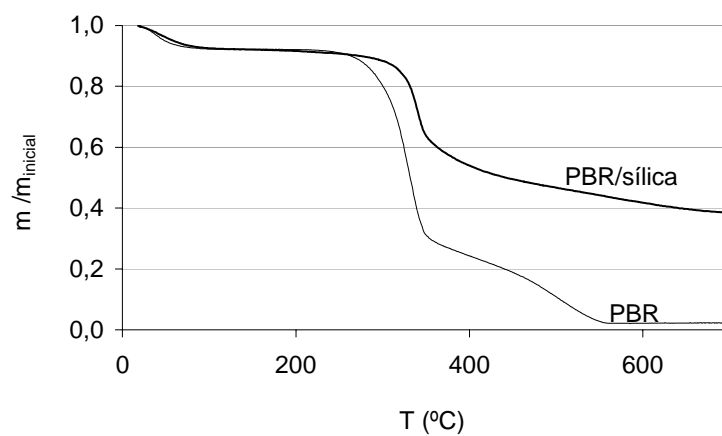


c) Espectro de RAMAN do híbrido PBR/sílica preparado com 1,14 mg/ml de HPA na região 100-2000 cm^{-1}

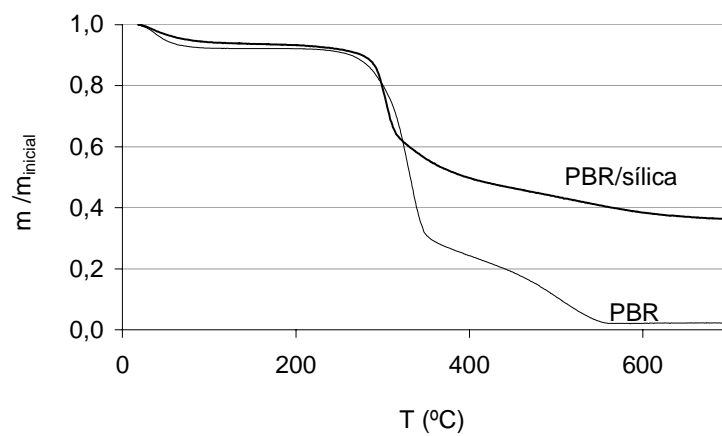


ANEXO 4. ANÁLISE TÉRMICA

a) Termograma da PBR e do híbrido PBR/sílica preparado com 10% de H₂O.



b) Termograma da PBR e do híbrido PBR/sílica preparado com 1,14 mg/ml de HPA.



ANEXO 5. CÁLCULO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO

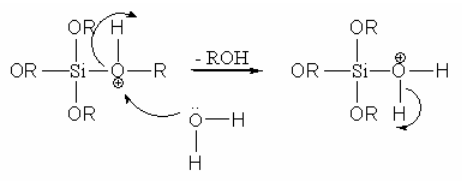
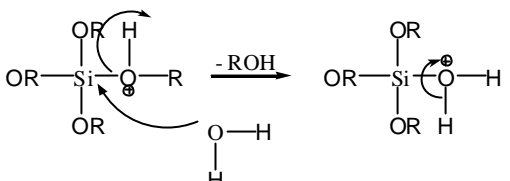
Amostra	F (N)	Espessura (mm)	Largura (mm)	A (mm ²)	f_m (MPa)	f_m médio (MPa)	Δf_m (MPa)
PBR+TEOS	13,73	4,72	30,78	145,28	2,40	3,42	1,34
	16,02	4,38	27,75	121,55	3,61		
	16,02	4,73	29,56	139,82	2,91		
	25,18	4,64	29,52	136,97	4,75		
PBR+TEOS+TEOcS	29,75	4,74	28,91	137,03	5,50	5,37	1,66
	16,02	4,24	28,80	122,11	3,71		
	32,04	4,41	29,69	130,93	6,66		
	25,18	4,23	30,03	127,03	5,62		
LP+TEOS	9,54	4,31	30,15	129,95	2,04	1,72	0,64
	9,92	4,95	31,19	154,39	1,56		
	9,92	4,14	29,36	121,55	2,37		
	7,85	4,65	28,13	130,80	1,55		
	6,87	5,14	28,46	146,28	1,10		
PBR	8,39	3,87	29,22	113,08	2,30	2,05	0,25
	6,87	3,72	29,70	110,48	2,01		
	6,87	3,96	28,71	113,69	1,83		
	8,01	3,99	29,44	117,47	2,05		

ANEXO 6. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DIMENSIONAL

Amostra	m_i (g)	m_f (g)	Dimensões iniciais (cm)		
			x	y	z
PBR+TEOS	1,5543	3,3717	2,08	2,90	0,40
PBR+TEOS+TEOcS	1,8785	3,1390	2,05	2,90	0,40
LP+TEOS	1,5439	5,4594	2,03	2,97	0,41
PBR	1,0342	3,4694	2,05	2,96	0,31

Amostra	Dimensões finais (cm)			Δm_i (%)	ΔV (%)
	x	y	z		
PBR+TEOS	2,08	2,90	0,48	117	20
PBR+TEOS+TEOcS	2,05	2,90	0,42	67	5
LP+TEOS	2,09	3,03	0,75	254	92
PBR	2,10	2,96	0,48	235	59

ERRATA

Página/Linha	Onde se lê	Deve ler-se
23/19	os peróxidos	o peróxido
38/Tabela 3.1	bp	bp (°C)
43/4	170°	170°C
46/27		
68/19, 69/31	IK	K
71/23	grupos carboxílicos	grupos carboxílos
75/13	4000ml	4000ml de solução
76/6	com o perfil representado	com o perfil de pressão representado
85/18	Análise de imagem por microscopia óptica e SEM	Análise de imagem por microscopia óptica, SEM e AFM
102/10	vibração Si-O-C	vibração Ce-O-Si
127/9	SiO ₂ incorporado (20%)	SiO ₂ incorporado (30%)